

# Entwicklung einer OMP/MPI-Hybridparallelisierung für das tcmp2-Programm

Vom Fachbereich Chemie der  
Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
**„Doktor der Naturwissenschaften“**  
genehmigte Dissertation  
D386

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Andreas Kilian Molberg

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 07.01.2016

Betreuer: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

*Die Naturgesetze machen wir  
(George Orwell, „1984“)*

*Für Gerd*

Die Programmier- und Rechenarbeiten der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum August 2012 bis November 2015 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Christoph van Wüllen durchgeführt.

Datum des Antrages zur Eröffnung des Promotionsverfahrens: 11.11.2015

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 07.01.2016

**Promotionskommission:**

**Vorsitzender: Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D.**

**1. Vorsitzender: Prof. Dr. Christoph van Wüllen**

**2. Vorsitzender: Prof. Dr. Markus Gerhards**

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Aufgabenstellung . . . . .	1
1.2 Überblick . . . . .	1
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Korrelation und Störungstheorie . . . . .	5
2.1.1 Korrelationsenergie . . . . .	5
2.1.2 Störungstheorie . . . . .	6
2.2 Møller-Plesset Störungstheorie . . . . .	7
2.3 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
2.3.1 Das Hohenberg-Kohn Theorem . . . . .	14
2.3.2 Das Hohenberg-Kohn Variationstheorem . . . . .	16
2.3.3 Die Kohn-Sham Methode . . . . .	17
2.3.4 DFT-Funktionale . . . . .	19
2.4 Relativistische Quantenchemie . . . . .	21
2.4.1 Grundlegendes . . . . .	21
2.4.2 Diracgleichung . . . . .	21
2.4.3 Zweikomponentige Verfahren . . . . .	22
2.4.4 Eliminierung der kleinen Komponente . . . . .	23
2.4.5 Blockdiagonalisierung des Diracoperators . . . . .	24
2.5 Kramerspaare . . . . .	26
2.6 Basisfunktionen . . . . .	29
2.6.1 Slaterfunktionen . . . . .	29
2.6.2 Gaußfunktionen . . . . .	30

2.7	Nullfeldaufspaltung . . . . .	31
2.7.1	Magnetische Anisotropie . . . . .	31
2.7.2	Nullfeldaufspaltung . . . . .	32
2.7.3	Einzelmolekülmagneten . . . . .	34
2.7.4	Kollineare Näherung . . . . .	36
2.8	Paralleles Rechnen . . . . .	41
2.8.1	Parallelisierung . . . . .	41
2.8.2	MPI . . . . .	41
2.8.3	OMP . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Das tcmp2-Programm</b>	<b>45</b>
3.1	Überblick . . . . .	45
3.2	Programmaufbau . . . . .	46
3.2.1	Das tcmp2-Hauptprogramm . . . . .	46
3.2.2	Die cato-Subroutine . . . . .	47
3.2.3	Die tcener-Subroutine . . . . .	49
3.2.4	Die OMP Version . . . . .	54
3.2.5	Die MPI Version . . . . .	58
3.2.6	Die OMP/MPI Hybridversion . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>71</b>
4.1	Benchmarkrechnungen . . . . .	71
4.1.1	Skalierung . . . . .	71
4.1.2	Vorgehensweise . . . . .	71
4.1.3	FeR <sub>4</sub> . . . . .	72
4.1.4	PNOMSN . . . . .	74
4.1.5	Zwischenfazit . . . . .	90
4.2	Elektronenaffinität . . . . .	91
4.2.1	Superhalogene . . . . .	91
4.2.2	Methode . . . . .	91
4.3	Atome . . . . .	92
4.3.1	Au . . . . .	92
4.3.2	At . . . . .	93
4.3.3	Br . . . . .	93
4.3.4	Cl . . . . .	94
4.3.5	F . . . . .	94

4.3.6	I . . . . .	95
4.3.7	Re . . . . .	95
4.3.8	Zwischenfazit . . . . .	96
4.4	Moleküle . . . . .	96
4.4.1	ScF <sub>4</sub> . . . . .	96
4.4.2	ScCl <sub>4</sub> . . . . .	98
4.4.3	NaCl <sub>2</sub> . . . . .	100
4.4.4	LiCl <sub>2</sub> . . . . .	101
4.4.5	Zwischenfazit . . . . .	102
4.5	Nullfeldaufspaltung . . . . .	102
4.5.1	Vorgehensweise . . . . .	102
4.5.2	[ReCl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	103
4.5.3	[ReCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	107
4.5.4	[ReF <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	115
4.5.5	[ReBr <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	117
4.5.6	[ReI <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	118
4.5.7	[ReAt <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	120
4.5.8	Zwischenfazit . . . . .	121
4.6	Gesamtfazit . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>126</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>128</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>VII</b>
6.1	Basissätze . . . . .	VII
6.1.1	Li-Zora . . . . .	VII
6.1.2	Li-DKH . . . . .	VIII
6.1.3	Na-Zora . . . . .	X
6.1.4	Na-DKH . . . . .	XIII
6.1.5	Re-Zora . . . . .	XVI
6.1.6	Re-DKH . . . . .	XX
6.1.7	F-Zora . . . . .	XXVI
6.1.8	F-DKH . . . . .	XXVIII

6.1.9	Cl-ZORA	XXX
6.1.10	Cl-DKH	XXXII
6.1.11	Br-ZORA	XXXIV
6.1.12	Br-DKH	XXXVIII
6.1.13	I-ZORA	XLII
6.1.14	I-DKH	XLVI
6.1.15	At-DKH	L
6.1.16	C-ZORA	LVI
6.1.17	C-DKH	LVII
6.1.18	N-ZORA	LX
6.1.19	N-DKH	LXI
6.1.20	Au-ZORA	LXIV
6.1.21	Au-DKH	LXIX
6.1.22	Sc-ZORA	LXXIV
6.1.23	Sc-DKH	LXXVIII
6.1.24	O-ZORA	LXXXII
6.1.25	O-DKH	LXXXIII
6.1.26	H-ZORA	LXXXV
6.1.27	H-DKH	LXXXVI
6.2	Geometrien	LXXXVII
6.2.1	ScCl <sub>4</sub>	LXXXVII
6.2.2	LiCl <sub>2</sub>	LXXXVIII
6.2.3	ScF <sub>4</sub>	LXXXIX
6.2.4	NaCl <sub>2</sub>	XC
6.2.5	Fe <sub>4</sub> R	XCI
6.2.6	PNOMS	XCVII
6.2.7	ReF <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>	XCIX
6.2.8	ReCl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> -Paper	XCIX
6.2.9	ReCl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> -DFT	XCIX
6.2.10	ReBr <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>	C
6.2.11	ReI <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>	C
6.2.12	ReAt <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>	C
6.2.13	ReCl <sub>6</sub>	CI
6.3	Energien	CI
6.3.1	Au	CI

6.3.2	F . . . . .	CII
6.3.3	Cl . . . . .	CII
6.3.4	Br . . . . .	CIII
6.3.5	I . . . . .	CIV
6.3.6	At . . . . .	CV
6.3.7	Re . . . . .	CV
6.3.8	NaCl <sub>2</sub> . . . . .	CVI
6.3.9	LiCl <sub>2</sub> . . . . .	CVIII
6.3.10	ScF <sub>4</sub> . . . . .	CX
6.3.11	ScCl <sub>4</sub> . . . . .	CXIII
6.3.12	Fe <sub>4</sub> R . . . . .	CXVII
6.3.13	PNOMS . . . . .	CXVII
6.3.14	[ReF <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXVII
6.3.15	[ReCl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXIX
6.3.16	[ReCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXXIV
6.3.17	[ReBr <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXXVIII
6.3.18	[ReI <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXXX
6.3.19	[ReAt <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	CXXXI



# Abkürzungsverzeichnis

1 Å	1 Ångström = $1 \cdot 10^{-10}$ m
1 1/cm	1 Wellenzahl $\approx 1,986 \cdot 10^{-25}$ J $\approx 1,24 \cdot 10^{-4}$ eV
1 pm	1 Pikometer = $10^{-12}$ m
1 $E_h$	1 Hartree $\approx 2625,4996$ kJ/mol
1 eV	1 Elektronenvolt $\approx 96,4867$ kJ/mol
$\mathcal{O}(n)$	Höhere Terme n-ter Ordnung
$\nabla$	Nablaoperator
$\Delta$	Laplaceoperator = $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
$\mu_B$	Bohrsches Magneton = $9,27400949 \cdot 10^{-24}$ J/T
$\delta$	Kronecker-Delta
AO	Atomorbital
B	Magnetfeldstärke
BLAS	<i>Basic Linear Algebra Subroutines</i>
C	MO Koeffizienten
c	Lichtgeschwindigkeit = 299 792 458 m/s
cato	Subroutine <code>cartesian transformation</code>
CCSD(T)	<i>coupled-cluster method with single and double and perturbation approximations for triple replacements</i>
CISD	<i>configuration interaction with single and double excitation</i>
D	ZFS-Tensor
D	Axialer ZFS-Parameter
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHF	Dirac-Hartree-Fock
DKH4	Douglas-Kroll-Hess 4. Ordnung
dscf	Programm <code>direct scf program</code>
E	Energie
$E$	Rhombischer ZFS-Parameter
$E_{HF}$	nichtrelativistische Hartree-Fock Energie

$E_{\text{kor}}r$	Korrelationsenergie
$E_{NR}$	nichtrelativistische Energie
EA	Elektronenaffinität
ECP	<i>effective core potential</i>
F	Funktional
g	Landé-Faktor = 2,0023
GPT	Gauß Produkttheorem
h	Plancksches Wirkungsquantum $\approx 6,6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$\hbar$	$\frac{h}{2\pi} \approx 1,05457168 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Imag	Imaginärteil
i	Imaginäre Einheit
KR	<i>Kramers restricted</i>
m	Ruhemasse
$m_e$	Elektronenmasse
$m_S$	Spinquantenzahl
MAE	<i>Magnetic anisotropic energy</i>
MBPT	<i>many-body perturbation theory</i>
MKL	<i>Math Kernel Library</i>
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
MPI	<i>Message-Passing Interface</i>
N	Normierungskonstante
$N_{BF}$	Anzahl der Basisfunktionen
Occ	Anzahl der besetzten Orbitale
OMP	<i>Open Multi-Processing</i>
P	externes Potential
R	Realteil
r	Länge des Ortsvektors
REP	<i>relativistic effective potential</i>
S	(Gesamt-)Spin
S	sphärische Basisfunktion
s	Schwingungsquantenzahl
SCF	<i>self-consistent field</i>
SMM	<i>Single Molecule Magnet</i>
SRT	Spezielle Relativitätstheorie

---

t .....	Zeit
tcener .....	Subroutine <b>two-component energy</b>
tcmp2 ...	Programm <i>two component Møller-Plesset perturbation theory second order</i>
TZVP .....	<i>triple zeta valence plus polarization</i>
UHF .....	<i>unrestricted Hartree-Fock</i>
V .....	Potential
v .....	Geschwindigkeit
VE .....	Valenzelektronen
Virt .....	Anzahl der unbesetzten Orbitale
W .....	Transformationsmatrix
Z .....	Kernladung
ZFS .....	<i>Zero field splitting</i>
ZORA .....	<i>Zeroth-order regular approximation</i>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Nullfeldaufspaltung eines $S=1$ -Systems durch den axialen (D) und rhombischen (E) ZFS-Parameter (nach <sup>[93]</sup> ) . . . . .	32
2.2	Energiebarriere zwischen „Spin up“ und „Spin down“ Konfiguration für ein $S=9$ -System mit $E=0$ (nach <sup>[94]</sup> ) . . . . .	35
2.3	Schrittweise Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (nach <sup>[85]</sup> ) . . . . .	36
2.4	Tunneleffekt bei Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (nach <sup>[85]</sup> ) . . . . .	36
2.5	Schemenhafte Darstellung einer MPI-Parallelisierung (nach <sup>[95]</sup> ) . . . . .	42
2.6	Schemenhafte Darstellung einer OMP-Parallelisierung (nach <sup>[95]</sup> ) . . . . .	43
4.1	$\text{Fe}_4\text{R}$ . . . . .	72
4.2	PNOMSN . . . . .	74
4.3	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA-Rechnungen, MPI) . . . . .	80
4.4	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH-Rechnungen, MPI) . . . . .	81
4.5	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA (blau) und DKH (rot), MPI) . . . . .	82
4.6	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA-Rechnungen, MPI+OMP) . . . . .	89
4.7	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH-Rechnungen, MPI+OMP) . . . . .	89
4.8	Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA (blau) und DKH (rot), MPI+OMP) . . . . .	90
4.9	$\text{ScF}_4$ . . . . .	97
4.10	$\text{ScCl}_4$ . . . . .	98
4.11	$\text{NaCl}_2$ . . . . .	100
4.12	$\text{LiCl}_2$ . . . . .	101
4.13	$[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ . . . . .	103

# Tabellenverzeichnis

4.1	Laufzeiten und Beschleunigungen für $\text{Fe}_4\text{R}$ . . . . .	73
4.2	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 1 Prozess [1 MPI · 1 OMP]) . . . . .	75
4.3	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 2 Prozesse [2 MPI · 1 OMP]) . . . . .	75
4.4	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 4 Prozesse [4 MPI · 1 OMP]) . . . . .	76
4.5	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 8 Prozesse [8 MPI · 1 OMP]) . . . . .	76
4.6	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 16 Prozesse [16 MPI · 1 OMP]) . . . . .	77
4.7	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 24 Prozesse [24 MPI · 1 OMP]) . . . . .	77
4.8	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 2 Prozesse [2 MPI · 1 OMP]) . . . . .	78
4.9	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 4 Prozesse [4 MPI · 1 OMP]) . . . . .	78
4.10	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 8 Prozesse [8 MPI · 1 OMP]) . . . . .	79
4.11	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 16 Prozesse [16 MPI · 1 OMP]) . . . . .	79
4.12	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 24 Prozesse [24 MPI · 1 OMP]) . . . . .	80
4.13	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 2 Prozesse [1 MPI · 2 OMP]) . . . . .	82
4.14	Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 4 Prozesse [2 MPI · 2 OMP]) . . . . .	83

4.15 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 8 Prozesse [2 MPI · 4 OMP]) . . . . .	83
4.16 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 16 Prozesse [4 MPI · 4 OMP])) . . . . .	84
4.17 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 24 Prozesse [8 MPI · 3 OMP]) . . . . .	84
4.18 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 32 Prozesse [4 MPI · 8 OMP]) . . . . .	85
4.19 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 64 Prozesse [8 MPI · 8 OMP]) . . . . .	85
4.20 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 4 Prozesse [2 MPI · 2 OMP]) . . . . .	86
4.21 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 8 Prozesse [2 MPI · 4 OMP]) . . . . .	86
4.22 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 16 Prozesse [4 MPI · 4 OMP]) . . . . .	87
4.23 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 24 Prozesse [8 MPI · 3 OMP]) . . . . .	87
4.24 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 32 Prozesse [4 MPI · 8 OMP]) . . . . .	88
4.25 Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 64 Prozesse [8 MPI · 8 OMP]) . . . . .	88
4.26 Vergleich der berechneten EA des Goldes mit den Literaturwerten . . .	92
4.27 Vergleich der berechneten EA des Astats mit den Literaturwerten . . .	93
4.28 Vergleich der berechneten EA des Broms mit den Literaturwerten . . .	93
4.29 Vergleich der berechneten EA des Chlors mit den Literaturwerten . . .	94
4.30 Vergleich der berechneten EA des Fluors mit den Literaturwerten . . .	94
4.31 Vergleich der berechneten EA des Iods mit den Literaturwerten . . . .	95
4.32 Vergleich der berechneten EA des Rheniums mit den Literaturwerten .	95
4.33 Vergleich der berechneten EA des ScF <sub>4</sub> . . . . .	97
4.34 Vergleich der berechneten EA des ScCl <sub>4</sub> . . . . .	99
4.35 Vergleich der berechneten EA des NaCl <sub>2</sub> . . . . .	100
4.36 Vergleich der berechneten EA des LiCl <sub>2</sub> . . . . .	101
4.37 Berechnete ZFS-Parameter für [ReCl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> . . . . .	104

4.38 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , ZORA-Methode (Literaturgeometrie) . . . . .	105
4.39 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , DKH-Methode (Literaturgeometrie) . . . . .	105
4.40 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , ZORA-Methode (B3LYP-Struktur) . . . . .	106
4.41 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , DKH-Methode (B3LYP-Struktur) . . . . .	106
4.42 Berechnete ZFS-Parameter für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ . . . . .	108
4.43 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , ZORA-Methode . . .	109
4.44 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , DKH-Methode . . .	109
4.45 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , B3LYP (ZORA) . . .	110
4.46 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BLYP (ZORA) . . .	110
4.47 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BP (ZORA) . . . . .	111
4.48 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE (ZORA) . . . . .	111
4.49 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE0 (ZORA) . . . . .	112
4.50 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , B3LYP (DKH) . . . . .	112
4.51 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BLYP (DKH) . . . . .	113
4.52 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BP (ZORA) . . . . .	113
4.53 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE (DKH) . . . . .	114
4.54 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE0 (DKH) . . . . .	114
4.55 Berechnete ZFS-Parameter für $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ . . . . .	115
4.56 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (ZORA) . . . . .	116
4.57 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (DKH) . . . . .	116
4.58 Berechnete ZFS-Parameter für $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ . . . . .	117
4.59 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (ZORA) . . . . .	117
4.60 Berechnete ZFS-Parameter für $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ . . . . .	118
4.61 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (ZORA) . . . . .	119
4.62 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (DKH) . . . . .	119
4.63 Berechnete ZFS-Parameter für $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ . . . . .	120
4.64 Erwartungswerte der Spinmomente für $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (DKH) . . . . .	120

# 1 Einleitung

## 1.1 Aufgabenstellung

Die Motivation und Zielsetzung der Doktorarbeit lautete, den in meiner Diplomarbeit<sup>[1]</sup> entwickelten *tcmp2*-Code (welcher eingebettet ist in das *TURBOMOLE*-Programmpaket<sup>[2,3]</sup>) derart zu parallelisieren, dass selbst größere Moleküle, für die bisher der vorhandene Speicherplatz nicht ausreichte, problemlos abgehandelt werden können. Unter Verwendung des fertigen Programmes sollten im Anschluss bestimmte Eigenschaften von ausgesuchten Molekülen (namentlich die Elektronenaffinität sowie die Nullfeldaufspaltung) berechnet und die erhaltenen Ergebnisse unter Berücksichtigung bisheriger Erkenntnisse diskutiert werden. Im Laufe der Arbeit kristallisierte sich allerdings heraus, dass der ursprünglich angestrebte Ansatz zur Bewerkstelligung der Parallelisierung bei weitem nicht effizient genug war, um Moleküle dieser Größe optimal abarbeiten zu können. Daher durchlief der Code mehrere Überarbeitungszyklen, in denen - neben kleineren Anpassungen - auch ein bis dato von uns nicht berücksichtigtes Konzept eingebaut wurde. Zusätzlich musste stets gewährleistet bleiben, dass eine möglichst hohe Reduzierung des erforderlichen Speicherbedarfs vorliegt.

## 1.2 Überblick

Es mussten gute 70 Jahre vergehen, ehe die Bedeutung von Einsteins 1905 präsentierter Spezieller Relativitätstheorie für chemische Fragestellungen erkannt wurde; während bereits 1928 Paul Adrien Maurice Dirac für Einteilchenprobleme die Quantenmechanik mit der Speziellen Relativitätstheorie vereinigte<sup>[47]</sup>, mussten Chemiker auf eine vergleichbare Symbiose bis in die 1970er Jahre warten. Erst dann erkannten Pyykkö, Pitzer, Desclaux und andere den Einfluss von Einsteins Erkenntnissen auf z.B. die Chemie der Schwermetalle oder die Spektroskopie<sup>[4-6]</sup>. Heutzutage ist bekannt, dass viele „alltägliche“ Phänomene auf dem Wirken der relativistischen Quantenchemie beruhen: Beobachtungen wie der niedrige Schmelzpunkt von Quecksilber, der gelbe Glanz



von Gold oder die Phosphoreszenz (die das Nachleuchten des Ziffernblattes vieler Uhren im Dunkeln ermöglicht) sind nur unter Berücksichtigung relativistischer Effekte zu erklären<sup>[7,8,45]</sup>. Einen weiteren Einfluss haben diese Effekte auf die Spannung von Bleibatterien; ohne Relativistik sprängen Autos nach Umdrehen des Zündschlüssels nicht an<sup>[111]</sup>.

In der Diracgleichung ist die Wellenfunktion  $\Psi$  keine herkömmliche Funktion mehr, sondern muss durch einen Spaltenvektor mit vier Komponenten - einen so genannten Spinor - beschrieben werden. Dieser Ansatz stellt die Quantenchemie jedoch vor mehrere Probleme: Davon abgesehen, dass eine solche Methode computertechnisch sehr anspruchsvoll ist, sieht man sich mit der Existenz von Lösungen negativer Energien konfrontiert. Die Konsequenz daraus ist, dass die genaueste Näherung nicht mehr durch die Lösung niedrigster Energie identifiziert werden kann; dies steht im Gegensatz zu dem Vorgehen bei Methoden, die dem Variationsprinzip gehorchen. Im Rahmen der so genannten „Quantenfeldtheorie“ lassen sich diese negativen Energiezustände mit den so genannten „Antiteilchen“ (z.B. das Positron als Antiteilchen des Elektrons<sup>[44]</sup>) in Verbindung bringen. Die Ursache hierfür liegt in dem Umstand, dass innerhalb der Quantenelektrodynamik nur noch die Erhaltung der (Gesamt-)Ladung, nicht mehr der Teilchenzahl gilt; es kann somit zu einer Paarerzeugung bzw. -vernichtung kommen. Glücklicherweise sind die Energien typischer chemischer Reaktionen normalerweise jedoch zu klein, um Elektron-Positron Paarerzeugung und -vernichtung realisieren zu können<sup>[49]</sup>, sodass man durch verschiedene Näherungsverfahren die Spinoren auf zwei Komponenten reduzieren kann<sup>[38,48,50]</sup>. In solchen Fällen spricht man oft von „quasirelativistischen“ Methoden (im Gegensatz zu den „vollrelativistischen“ vierkomponentigen Verfahren). Es muss jedoch festgehalten werden, dass die zweikomponentigen Verfahren nur in speziellen Fällen die exakten mathematischen Bedingungen erfüllen und daher im Regelfall zwar variationell stabil sind, aber nicht dem Variationsprinzip gehorchen; der niedrigste Energieerwartungswert liegt folglich energetisch unterhalb der Energie des wahren Grundzustandes<sup>[9]</sup>. Solche Probleme treten an anderer Stelle allerdings auch bei Verwendung des eigentlichen Diracoperators und eines vierkomponentigen Spinors auf; eine vollrelativistische Herangehensweise löst diese Probleme somit nicht<sup>[9]</sup>.

Implementierungen von quasirelativistischen Hartree-Fock oder DFT Programmen lassen sich z.B. bei Lee et al.<sup>[10]</sup>, Knappe und Rösch<sup>[11]</sup> oder van Wüllen<sup>[58]</sup> finden. Das Problem bei der Verwendung der Hartree-Fock Methode ist allerdings, dass die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen nur gemittelt wiedergegeben wird; die da-

durch errechneten Werte sind für eine akurate Betrachtung zu ungenau. Zur exakteren Berechnung chemischer Energien und Eigenschaften mittels wellenfunktionsbasierten Methoden ist man folglich auf die Verwendung von so genannten *Post-Hartree-Fock* Methoden angewiesen; die rechenzeittechnisch gesehen anspruchslöseste ist die nach Christian Møller und Milton Spinoza Plesset benannte Störungstheorie 2. Ordnung, oft als *MP2* abgekürzt<sup>[40]</sup>. Die Vorteile von MP2 liegen - neben der niedrigen Rechenzeitanforderung - in der relativ leichten Implementierung sowie in dem Umstand, dass die MP Reihe bei jeder beliebigen Ordnung größenkonsistent ist. Aufgrund dieser Vorteile und der guten Ergebnisse für molekulare Eigenschaften von Grundzustandsmolekülen gehört MP2 zu den am häufigsten eingesetzten Korrelationsmethoden<sup>[37]</sup>. Nutzt man die durch zweikomponentige Herangehensweise gewonnene Rechenzeit zur Verwendung flexiblerer Basissätze kann das quasirelativistische Ergebnis unter Umständen sogar genauer sein als das vollrelativistische, besonders bei den Valenzeigenschaften (Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und ähnliches)<sup>[49]</sup>. Es soll trotzdem der Umstand erwähnt werden, dass das relativistische Korrelationsproblem noch nicht vollständig gelöst ist<sup>[13,89]</sup>.

Die Notwendigkeit für die Einbeziehung all dieser Effekte bei den in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen begründet sich in dem Umstand, dass die Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Spin und seinem Bahndrehimpuls - die so genannte Spin-Bahn-Kopplung - für Moleküle mit schweren Atomen einen ebenso bedeutenden Anteil besitzt wie die Elektronenkorrelation<sup>[14]</sup>. Eine Behandlung dieser Systeme basierend auf der nichtrelativistischen Quantenchemie böte daher bestenfalls mäßige Ergebnisse. Heutzutage werden große Moleküle aufgrund der geringen Rechenzeit hauptsächlich via Dichtefunktionaltheorie (DFT) abgehandelt. DFT weist allerdings einige konzeptionelle Probleme auf, z.B. die Selbstwechselwirkung<sup>[16,17]</sup> oder das Fehlen langreichweitiger Korrelationseffekte<sup>[18]</sup>. Diese Tücken gilt es - mittels des parallelisierten *tcmp2*-Programmes - zu überwinden.

Formal skaliert MP2 in fünfter Ordnung [ $\mathcal{O}(N_{BF}^5)$ , mit  $N_{BF}$  als Zahl der Basisfunktionen], weshalb einige Anstrengungen unternommen wurden, die Skalierung mittels geeigneter Näherungen zu reduzieren. Beispiele hierfür sind u. a. RI- (Resolution of Identity) MP2<sup>[19,20]</sup>, laplacetransformiertes MP2<sup>[21,22]</sup>, lokales MP2<sup>[23,24]</sup> oder choleskyzerlegtes MP2<sup>[25,26]</sup>. Es gilt allerdings zu bedenken, dass - zwecks Legitimation - all diese Näherungen sorgsam mit den Ergebnissen der näherungsfreien kanonischen Methodik verglichen werden müssen<sup>[27]</sup>. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der Rechenzeit stellt eine parallelisierte Implementierung dar. Bisher gibt es eine Reihe

von Arbeiten, die parallelisierten MP2-Code vorstellen<sup>[27–35]</sup>, jedoch sind diese Entwicklungen entweder nichtrelativistisch oder beinhalten Näherungsverfahren. An dieser Stelle knüpft die im weiteren Verlauf vorgestellte Arbeit an.

Eine Einführung in die Grundlagen der verwendeten Theorien (wie z.B. der Møller-Plesset Störungstheorie, der relativistischen Quantenchemie, die Theorie der Nullfeldaufspaltung oder das „message-passing interface“) wird in Kapitel (2) geliefert. Die Details zur Implementierung unter besonderer Berücksichtigung des ursprünglichen und finalen Parallelisierungsschemas folgen in Kapitel (3). In Abschnitt (4), dem Ergebniskapitel, werden Berechnungen zur Laufzeit, zur Elektronenaffinität sowie Parametern der Nullfeldaufspaltung von Übergangsmetallkomplexen präsentiert. Im abschließenden 5. Kapitel wird, neben einer kurzen Zusammenfassung, ein Überblick über mögliche zukünftige Aufgabenstellungen zu diesem Thema aufgezeigt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektronenkorrelation und die Folgen

#### 2.1.1 Korrelationsenergie

Im Hartree-Fock Formalismus wird die beste Eindeterminantennäherung für die exakte Grundzustandsfunktion eines  $N$ -Elektronensystems ermittelt. Die aus den  $N$  – durch Lösen der Hartree-Fock-Gleichung resultierenden – Spinorbitalen mit den niedrigsten Orbitalenergien gebildete Slater-Determinante  $\Psi_{HF}$  hat den (gegenüber allen anderen Determinanten) niedrigsten Energieerwartungswert  $E_{HF}$ <sup>[36]</sup>:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \quad (2.1.1)$$

$\hat{H}$  steht hier für den nichtrelativistischen Hamiltonoperator. Allerdings wird bei einer Hartree-Fock Wellenfunktion nur eine gemittelte Wechselwirkung zwischen Elektronen berücksichtigt; für eine korrekte Beschreibung des Systems ist jedoch auch die unmittelbare Interaktion der Elektronen von Bedeutung. Da gleich geladene Teilchen sich gegenseitig abstoßen, „gehen“ sich die Elektronen - bildlich gesprochen - „aus dem Weg“: Hält sich zum Beispiel im Heliumatom ein Elektron zu einem gegebenen Zeitpunkt in der Nähe des Kerns auf, so ist es energetisch günstiger für das zweite Elektron, sich in diesem Moment entfernt vom Kern aufzuhalten. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem *Coulombloch*, welches jedes Elektron umgibt<sup>[37]</sup>. Darunter versteht man eine Region um die Position eines ausgewählten Elektrons, in der die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Elektron zu finden, gegenüber der HF Wellenfunktion verringert ist. Die Bewegung der Elektronen ist miteinander gekoppelt (*korreliert*), so dass dieses Phänomen unter dem Begriff *Elektronenkorrelation* bekannt ist.

Man definiert nun die Korrelationsenergie  $E_{Korr}$  als die Differenz zwischen der exakten nichtrelativistischen Energie  $E_{NR}$  und der nichtrelativistischen Hartree-Fock Energie  $E_{HF}$ <sup>[37]</sup>:

$$E_{Korr} = E_{NR} - E_{HF} \quad (2.1.2)$$

Es existieren mehrere Verfahren zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation; eines davon, nämlich die störungstheoretische Beschreibung eben dieser, soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### 2.1.2 Störungstheorie

Der Grundgedanke der Störungstheorie lässt sich wie folgt formulieren<sup>[36]</sup>: Die Schrödingergleichung für ein zu behandelndes System sei in der gegebenen Form nicht exakt lösbar. Es lässt sich allerdings ein vereinfachter Hamiltonoperator finden, für den das Problem exakt lösbar ist; um aus den so berechneten Energieeigenwerten und Eigenfunktionen auf diejenigen des wahren Systems zu schließen muss man auf erstgenannte einen so genannten *Störungsterm* addieren, um den bei der Vereinfachung gemachten Fehler - zumindest teilweise - zu kompensieren.

Dieser Sachverhalt soll an einem konkreten Beispiel verdeutlicht werden<sup>[36]</sup>: Das zu behandelnde System sei ein Wasserstoffatom in einem äußeren Feld, für das die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.3)$$

nicht exakt lösbar ist. Für das Wasserstoffatom ohne äußeres Feld sind ihre Lösungen jedoch bekannt. Man bezeichnet in diesem konkreten Fall das Wasserstoffatom ohne äußeres Feld als *ungestörtes* System und das äußere Feld als *Störung*. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  für das vorgegebene *gestörte* System wird also in einen Anteil  $\hat{H}^{(0)}$  für das ungestörte System und einen Anteil  $\hat{S}$  (mit dem Störparameter  $\lambda$ ) für die Störung zerlegt<sup>[36]</sup>:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{S} \quad (2.1.4)$$

Die Eigenfunktionen  $\Psi^{(0)}$  und die Eigenwerte  $E^{(0)}$  der ungestörten Schrödingergleichung sind bekannt. Aufgabe der Störungstheorie ist es nun, die „Störung“ (d.h. die Änderung) der ungestörten Eigenfunktionen und -werte unter dem Einfluss des äußeren Feldes zu berechnen. Erfahrungsgemäß führt dies zu guten Resultaten, wenn die Störung „klein“ (d.h. das Feld schwach) ist und sich deshalb die Eigenfunktionen und -werte des ungestörten Systems nur wenig ändern. Für „große“ Störungen dagegen sind die Ergebnisse nur ungenügend<sup>[36]</sup>.

Zu beachten ist, dass das ungestörte System, auf das die Störung wirkt, kein real existierendes System sein muss; die Zerlegung des Hamiltonoperators kann auch nach ganz pragmatischen Gesichtspunkten vorgenommen werden.

## 2.2 Die Møller-Plesset Störungsreihe

Störungstheoretische Methoden zur Behandlung von Systemen mit vielen miteinander wechselwirkenden Teilchen, wie z.B. Nukleonen in einem Atomkern oder Elektronen in einem Atom nennt man *Vielteilchenstörungstheorie* (engl. *many-body perturbation theory*, *MBPT*)<sup>[37]</sup>. 1934 schlugen Christian Møller und Milton S. Plesset ein solches Verfahren für Atome und Moleküle vor, in dem die ungestörte Wellenfunktion gerade die Hartree-Fock Wellenfunktion ist; dies bezeichnet man als *Møller-Plesset Störungstheorie*, kurz *MP*<sup>[40]</sup>.

Zur Herleitung der Møller-Plesset Gleichungen benutzen wir ein analoges Vorgehen wie in Kap. 2.1.2.

Wählt man nun einen Hamiltonoperator  $\hat{H}^{(0)}$  derart, dass gilt

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (2.2.1)$$

so kann der gegebene („echte“) Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \lambda(\hat{H} - \hat{H}^{(0)}) \\ &= \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{S} \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Der Störparameter  $\lambda$  ist hierbei eine Variable die die „Stärke“ der Störung beschreibt<sup>[41]</sup> und für die gilt  $0 \leq \lambda \leq 1$ ;  $\lambda = 0$  wäre das ungestörte System ( $\hat{H}(0) = \hat{H}^{(0)}$ ),  $\lambda = 1$  das vollständig gestörte ( $\hat{H}(1) = \hat{H}$ ). Somit lässt sich durch  $\lambda$  zwischen den beiden Operatoren „hin- und herschalten“;  $\hat{H}(\lambda = 1)$  wäre der exakte Hamiltonoperator,  $\hat{H}(\lambda = 0)$  hingegen der Fockoperator. Voraussetzung für eine solche Zerlegung ist jedoch stets, dass der Störoperator  $\hat{S}$  klein ist gegenüber  $\hat{H}^{(0)}$ , d.h. die Störung (z.B. durch ein äußeres Feld) ist nur schwach<sup>[41]</sup>.

Sobald die Störung (und mit ihr der Störparameter) kontinuierlich von Null auf einen endlichen Wert gesetzt wird, müssen sich die Wellenfunktion und die Energie ebenfalls kontinuierlich ändern. Diese können daher in Potenzen von  $\lambda$  entwickelt werden<sup>[41]</sup>:

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) + \dots \quad (2.2.3)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) + \dots \quad (2.2.4)$$

Hierbei sind

$$\Psi^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n \Psi}{\partial \lambda^n} \right)_{(\lambda=0)} \quad (2.2.5)$$

und

$$E^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n E}{\partial \lambda^n} \right)_{(\lambda=0)} \quad (2.2.6)$$

mit  $n=1,2,\dots$

Für die Energie des vollständig gestörten Systems gilt dann

$$E = E(1) = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.2.7)$$

und für die MP Energie in n-ter Ordnung

$$E_{MPn} = \sum_{i=0}^n E^{(i)} \quad (2.2.8)$$

Im Folgenden interessieren wir uns nur für  $E^{(1)}$  und  $E^{(2)}$ .

Für alle  $\lambda$  muss die Schrödingergleichung erfüllt sein:

$$\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda) \quad (2.2.9)$$

Setzt man nun die Formeln Gl. (2.2.3) und Gl. (2.2.4) für die Reihenentwicklung der Wellenfunktion und Energie sowie Gl. (2.2.2) für die Zerlegung des Hamiltonoperators in Gl. (2.2.9) ein, so erhält man:

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{S})(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)}) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)})(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)}) \quad (2.2.10)$$

Ausmultiplizieren führt zu:

$$\begin{aligned} & \hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(0)}\Psi^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(0)}\Psi^{(2)} + \lambda \hat{S}\Psi^{(0)} + \lambda^2 \hat{S}\Psi^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ &= E^{(0)}\Psi^{(0)} + E^{(0)}\lambda\Psi^{(1)} + E^{(0)}\lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda E^{(1)}\Psi^{(0)} + \lambda^2 E^{(1)}\Psi^{(1)} \\ &+ \lambda^2 E^{(2)}\Psi^{(0)} + \mathcal{O}(\lambda^3) + \mathcal{O}(\lambda^4) \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Sortiert man nun nach gleichen Potenzen von  $\lambda$  (bis zur 2. Ordnung) erhält man die Gleichungen:

$$(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad (2.2.12)$$

und

$$(\hat{S} - E^{(1)})\Psi^{(0)} + (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} = 0 \quad (2.2.13)$$

sowie

$$(\hat{S} - E^{(1)})\Psi^{(1)} + (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(2)} - E^{(2)}\Psi^{(0)} = 0 \quad (2.2.14)$$

Hierbei ist  $E^{(0)}$  und  $\Psi^{(0)}$  die ungestörte Energie und Wellenfunktion („nullter Ordnung“), wohingegen  $\Psi^{(1)}$ ,  $\Psi^{(2)}$  und  $E^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$  die Korrekturen erster bzw. zweiter Ordnung darstellen. Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich nun  $E^{(1)}$  und  $E^{(2)}$  bestimmen.

Aus Gl. (2.2.13) folgt:

$$(\hat{S} - E^{(1)})|\Psi^{(0)}\rangle + (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})|\Psi^{(1)}\rangle = 0 \quad (2.2.15)$$

Multiplikation von links mit dem Bra-Vektor  $\langle \Psi^{(0)} |$  liefert:

$$\langle \Psi^{(0)} | (\hat{S} - E^{(1)}) |\Psi^{(0)}\rangle + \langle \Psi^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle = 0 \quad (2.2.16)$$

Da wir es in der Quantentheorie mit hermiteschen Operatoren zu tun haben lässt sich dies schreiben als:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \hat{H}^{(0)} \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle - \langle E^{(0)} \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle - E^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

Schlussendlich ergibt dies (da wir von orthonormierten Wellenfunktionen ausgehen):

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.2.18)$$

Dieses Resultat ist schon aus dem Hellmann-Feynman Theorem bekannt: In erster Ordnung braucht man zur Berechnung von Energiekorrekturen nur die ungestörte



Wellenfunktion<sup>[42]</sup>. Analoges Vorgehen führt bei Gl. (2.2.14) zu:

$$\langle \Psi^{(0)} | (\hat{S} - E^{(1)}) | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) | \Psi^{(2)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.2.19)$$

Aus Orthogonalitätsgründen sind die Terme mit  $\Psi^{(2)}$  gleich null und es verbleibt

$$\langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(1)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | E^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.2.20)$$

Schlussendlich gilt nach Umformen

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(1)} \rangle - E^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.2.21)$$

Zur Berechnung von  $E^{(2)}$  braucht man folglich  $\Psi^{(1)}$ , aber nicht  $\Psi^{(2)}$ <sup>[42]</sup>. Nach „Wigners 2n+1-Gesetz“ lässt sich aus den Störfunktionen bis einschließlich  $\Psi^{(n)}$  die Eigenwerte  $E^{(m)}$  bis  $m = 2n + 1$  berechnen<sup>[42]</sup>.

Kennen wir nun das Spektrum von  $\hat{H}^{(0)}$ ,

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \quad (2.2.22)$$

lässt sich  $\Psi^{(1)}$  nach den ungestörten Eigenfunktionen nullter Ordnung entwickeln<sup>[42]</sup>:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{k=0} c_k \Psi_k^{(0)} \quad (2.2.23)$$

Setzt man nun Gl. (2.2.22) und Gl. (2.2.23) in Gl. (2.2.13) ein, so erhält man:

$$\sum_k c_k (E_k^{(0)} - E_0^{(0)}) \Psi_k^{(0)} = -(\hat{S} - E^{(1)}) \Psi_0^{(0)} \quad (2.2.24)$$

Multiplikation mit  $\Psi_l^{(0)*}$  und anschließende Integration ergibt:

$$\langle \Psi_l^{(0)} | \sum_k c_k (E_k^{(0)} - E_0^{(0)}) | \Psi_k^{(0)} \rangle = - \langle \Psi_l^{(0)} | (\hat{S} - E^{(1)}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.2.25)$$

Durch die Wahl von orthonormierten Wellenfunktionen vereinfacht sich dies zu:

$$c_l (E_l^{(0)} - E_0^{(0)}) = - \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{S} | \Psi_0^{(0)} \rangle + E^{(1)} \delta_{l0} \quad (2.2.26)$$

Für  $l=0$  verschwindet die linke Seite der letzten Formel und man landet wieder beim Ausdruck für die Energiekorrektur erster Ordnung. Für die restlichen Koeffizienten gilt somit:

$$c_k = -\frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{S} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})} (k \neq 0) \quad (2.2.27)$$

Nun setzt man die Entwicklung (2.2.23) in Gl. (2.2.21) ein:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{S} | \Psi^{(1)} \rangle - E^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{k=0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle - E^{(1)} \sum_{k=0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{k=0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle - E^{(1)} \sum_{k=0} c_k \delta_{k0} \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

Lagert man aus der ersten Summe  $k=0$  aus und erinnert sich an Gl. (2.2.18) wird daraus:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{k \neq 0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle + c_0 \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_0^{(0)} \rangle - E^{(1)} \sum_{k=0} c_k \delta_{k0} \\ &= \sum_{k \neq 0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle + c_0 E^{(1)} - E^{(1)} c_0 \\ &= \sum_{k \neq 0} c_k \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass  $E^{(2)}$  nicht von  $c_0$  abhängig ist und dieser Koeffizient daher beliebig gewählt werden darf (meist als  $c_0 = 0$ ).

Einsetzen von Gl. (2.2.27) in Gl. (2.2.29) ergibt:

$$E^{(2)} = - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{S} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})} \quad (2.2.30)$$

Gl. (2.2.30) ist die so gennante *sum-over-states* Formel. Zu beachten ist, dass stets  $E^{(2)} \leq 0$ .

Der grundlegende Vorschlag von Christian Møller und Milton S. Plesset bestand nun darin, den Fock-Operator als den ungestörten Operator  $\hat{H}^{(0)}$  zu verwenden:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{S} = \hat{F} + \lambda(\hat{H} - \hat{F}) \quad (2.2.31)$$

Die HF Wellenfunktion ist Eigenfunktion von  $\hat{F}$ :

$$\hat{F}\Psi_{HF} = E^{(0)}\Psi_{HF} \quad (2.2.32)$$

Hierbei sind  $\Psi_{HF}$  ( $\equiv \Psi_0^{(0)}$ ) die Hartree-Fock Wellenfunktion und  $E^{(0)}$  die Summe der Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  (was nicht identisch mit der HF Energie ist):

$$E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (2.2.33)$$

Dies entspräche der MP0 Energie.

$E^{(1)}$  wird beschrieben durch Gl. (2.2.18):

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{S} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi_{HF} | \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= E_{HF} - E^{(0)} \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

Somit gilt:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E_{HF} \quad (2.2.35)$$

Die MP1 Energie entspricht folglich gerade der Hartree-Fock Energie; man muss also mindestens MP Störungstheorie der 2. Ordnung anwenden, um über Hartree-Fock Niveau hinaus zu kommen.

Zur Herleitung der Gleichungen 2. Ordnung muss man berücksichtigen, dass die Slater-determinanten  $\Psi_i^a, \Psi_{ij}^{ab}, \Psi_{ijk}^{abc}, \dots$  die „angeregten Zustände“ von  $\hat{F}$  sind; die zugehörigen Anregungsenergien  $D$  lauten (da  $\Psi_i^a$  eine Eigenfunktion zu  $\hat{F}$  ist<sup>[42]</sup>):

$$D_i^a = \varepsilon_a - \varepsilon_i \quad (2.2.36)$$

$$D_{ij}^{ab} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j \quad (2.2.37)$$

$$D_{ijk}^{abc} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k \quad (2.2.38)$$

Hierbei steht  $\varepsilon_p$  für die Orbitalenergie des Orbitals Nr.  $p$ ;  $i, j, k$  kennzeichnen besetzte Orbitale,  $a, b, c$  unbesetzte.

Setzt man dies in die Matrixelemente im Zähler der *sum-over-states* Formel (Gl.

(2.2.30)) ein ergibt sich somit:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_i^a | \hat{S} | \Psi_{HF} \rangle &= \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi_i^a | \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \sum_i \varepsilon_i \langle \Psi_i^a | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= 0 - 0
 \end{aligned} \tag{2.2.39}$$

Der erste Term ist aufgrund des Brillouin-Theorems null, der zweite aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen  $\Psi_i^a$  und  $\Psi_{HF}$ . Für die Dreifachanregungen (und alle höheren Anregungen) gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{ijk}^{abc} | \hat{S} | \Psi_{HF} \rangle &= \langle \Psi_{ijk}^{abc} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi_{ijk}^{abc} | \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= 0 - 0
 \end{aligned} \tag{2.2.40}$$

Der erste Term ist durch die (hier nicht näher beschriebenen) „Slater-Condon Regeln“<sup>[37]</sup> gleich null, der zweite aufgrund seiner Slaterdeterminante, die – wie im Fall der Einfachanregung – eine Eigenfunktion von  $\hat{F}$  ist.

Zuletzt die Doppelanregungen:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{S} | \Psi_{HF} \rangle &= \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - 0 \\
 &= [(\phi_a \phi_i | \phi_b \phi_j) - (\phi_a \phi_j | \phi_b \phi_i)]
 \end{aligned} \tag{2.2.41}$$

Der Klammerausdruck kann aus den Slater-Condon Regeln hergeleitet werden<sup>[42]</sup>;  $\phi$  steht hier für ein Spinorbital.

Für die *sum-over-states* Formel ergibt sich somit:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= - \sum_{i < j, a < b} \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \\
 &= - \sum_{i < j, a < b} \frac{|(\phi_a \phi_i | \phi_b \phi_j) - (\phi_a \phi_j | \phi_b \phi_i)|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}
 \end{aligned} \tag{2.2.42}$$

Die Summationsgrenzen sind dabei so gewählt, dass kein Orbital doppelt gezählt wird. Die letzte Gleichung lässt sich schlussendlich umformen zu:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b) - (\phi_i \phi_b | \phi_j \phi_a)|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{2.2.43}$$

Gl. (2.2.43) ist der Ausdruck für die Korrelationsenergie auf MP2 Niveau; diese Energie lässt sich innerhalb der MP2 Theorie folglich mittels der Grundzustandsfunktionen und -energien beschreiben.

Die Vorteile der MP Störungstheorie gegenüber den anderen ab-initio Post-HF Methoden sind vor allem der geringe Rechenaufwand (für MP2: Formal  $N_{BF}^5$ <sup>[42]</sup>, mit  $N_{BF}$ =Anzahl der Basisfunktionen), die guten Ergebnisse für molekulare Eigenschaften<sup>[37]</sup> und die Tatsache, dass jede MP Rechnung beliebiger Ordnung größenkonsistent ist<sup>[37,43]</sup>. Größenkonsistenz bedeutet hierbei, dass eine quantenchemische Methode die Energie eines Systems aus zwei oder mehr unendlich weit entfernten Molekülen als die Summe der Energien der Einzelmoleküle wiedergibt<sup>[43]</sup>. Nachteil der Methode ist die Tatsache, dass der Störungstheorie nicht das Variationsprinzip zugrunde liegt, d.h. dass MP Energien niedriger sein können als die exakte Energie; desweiteren liefern MP Rechnungen erfahrungsgemäß schlechte Ergebnisse für angeregte Zustände und weit von der Gleichgewichtsgeometrie entfernte Strukturen<sup>[37]</sup>. Ursache hierfür ist, dass bei diesen Beispielen die Störung nicht „klein“ ist, da bereits die Hartree-Fock Methode diese Systeme nur ungenügend beschreiben kann und daher unphysikalische Ergebnisse liefert. Dennoch ist MP2 neben der Dichtefunktionaltheorie (DFT) die am häufigsten eingesetzte Korrelationsmethode<sup>[37]</sup>.

## 2.3 Dichtefunktionaltheorie

### 2.3.1 Das Hohenberg-Kohn Theorem

Die Wellenfunktion, die in der Quantenchemie zur Beschreibung von Atomen und Molekülen verwendet wird, ist (im n-Elektronenfall) eine mathematische Funktion der  $3n$  Orts- und n-Spinkoordinaten, die den Zustand des Systems vollständig beschreibt. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator hingegen enthält nur Ein- und Zweielektronenintegrale über die Raumkoordinaten und kann daher als Funktion von sechs Ortskoordinaten geschrieben werden. Die Wellenfunktion enthält folglich mehr Information als eigentlich nötig, so dass die Suche nach einer Funktion mit weniger Variablen begann, aus der man die Eigenschaften (z.B. die Energie) eines Systems bestimmen kann.

1964 schließlich zeigten Pierre Hohenberg und Walter Kohn, dass für Moleküle mit einem nichtentarteten Grundzustand sämtliche molekularen elektronischen Eigenschaften, wie z.B. die Grundzustandsenergie oder die Wellenfunktion, eindeutig über die Elektronendichte  $\rho(x, y, z)$  des Grundzustandes bestimmt werden können<sup>[91]</sup>. Sei  $\Psi_0$

die Grundzustandswellenfunktion des zu betrachtenden Systems,  $\mathbf{r}_i$  der Vektor der Ortskoordinaten des i-ten Elektrons und  $m_{si}$  der Spin des i-ten Elektrons, so ist die Grundzustandselektronendichte definiert als

$$\rho_0(\mathbf{r}) = n \sum_{m_{s1}} \cdots \sum_{m_{sn}} \int \cdots \int |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.3.1)$$

Die elektronische Energie des Grundzustandes  $E_0$  ist ein Funktional von  $\rho_0$ :

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

Im Gegensatz zu einer Funktion, die einer Zahl eine andere zuordnet (die Funktion  $f(x)=x^2$  ordnet der Zahl  $x=2$  die Zahl 4 zu) ist ein Funktional eine Regel, die einer Funktion eine reelle Zahl zuordnet (das Funktional

$$F(x) = \int_a^b x(t) dt$$

ordnet der Funktion  $x = x(t)$  eine solche zu). Die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) versucht,  $E_0$  sowie andere Grundzustandseigenschaften über die Grundzustandselektronendichte  $\rho_0$  zu berechnen. Da sich für einen rein elektronischen Hamiltonoperator die Energie zusammensetzt aus den Erwartungs- bzw. Mittelwerten der kinetischen ( $\bar{T}$ ) und potentiellen ( $\bar{V}_{ee}$  für die Elektron-Elektron-,  $\bar{V}_{NE}$  für die Kern-Elektron-Wechselwirkung) Energie, gilt für  $E_0$ :

$$E_0 = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{NE}[\rho_0] \quad (2.3.2)$$

In atomaren Einheiten ist die Kern-Elektron-Wechselwirkung gegeben als Quotient aus Kernladung  $Z_N$  und Abstand  $r_{nN}$ ; dies wird (für N Kerne) – da es zum einen von einer Ladung außerhalb der elektronischen „Welt“ verursacht wird und zum anderen auch externe Felder enthalten kann (was im Folgenden nicht berücksichtigt wird) – im Rahmen der DFT als „externes Potential“  $P(\mathbf{r})$  bezeichnet:

$$\sum_n P(\mathbf{r}_n) = - \sum_n \sum_N \frac{Z_N}{r_{nN}} \quad (2.3.3)$$

Dabei ist  $\langle P(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi_0 | P(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle$  das exakte Funktional von  $\rho_0$ .

Es gilt also:

$$\begin{aligned}
 \bar{V}_{NE} &= \langle \Psi_0 | \sum_n P(\mathbf{r}_n) | \Psi_0 \rangle \\
 &= \int \Psi_0^* \sum_n P(\mathbf{r}_n) \Psi_0 d\tau \\
 &= \int |\Psi_0|^2 \sum_n P(\mathbf{r}_n) d\tau \\
 &= \int n |\Psi_0|^2 P(\mathbf{r}_1) d\tau \\
 &= \int \rho_0 P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.3.4}$$

$d\tau$  kennzeichnet hierbei die Integration über sämtliche räumlichen Koordinaten  $\mathbf{r}_n$  außer denen des ersten Elektrons.

Daraus folgt:

$$E_0 = \int \rho_0 P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0 P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \tag{2.3.5}$$

Das Funktional  $F[\rho_0]$  ist hierbei „universell“, d.h. unabhängig von dem externen Potential. Gleichung (2.3.5) liefert allerdings keine anwendbare Möglichkeit,  $E_0$  aus  $\rho_0$  zu berechnen, da das Energiefunktional  $E_0$  ( $= E_0[\rho_0]$ ) nicht universell, d.h. abhängig von dem externen Potential  $P(\mathbf{r})$ , ist.

### 2.3.2 Das Hohenberg-Kohn Variationstheorem

Um Gleichung (2.3.5) tatsächlich verwenden zu können muss man sich dem Hohenberg-Kohn Variationsprinzip zuwenden. Dieses besagt, dass für jede Testdichte  $\rho_T(\mathbf{r})$  mit  $\int \rho_T(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$  und  $\rho_T(\mathbf{r}) \geq 0$  für alle  $\mathbf{r}$  gilt:

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\rho_T] \tag{2.3.6}$$

Mit anderen Worten: Die wahre Grundzustandselektronendichte minimiert das Energiefunktional  $E[\rho_T]$ .

Diese Aussage lässt sich auch in der so genannten „constrained search“ Formulierung<sup>[112]</sup> wiedergeben:

Sei  $\Psi_\rho$  die Gesamtheit aller antisymmetrischen Wellenfunktionen mit der vorgegebenen Elektronendichte  $\rho$ , dann gilt für das Minimum (eigentlich Infimum) des universellen

Funktional  $F[\rho]$ :

$$F[\rho] = \min \langle \Psi_\rho | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi_\rho \rangle \quad (2.3.7)$$

Es gilt weiterhin:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (2.3.8)$$

Das Funktional  $E[\rho]$  nimmt sein Minimum somit für die exakte Elektronendichte an, und  $E[\rho_{\text{exakt}}]$  ist die Grundzustandsenergie<sup>[54]</sup>. In der Praxis wird also  $F[\rho]$  in einem iterativen Verfahren minimiert, wie man es bereits aus dem Hartree-Fock Formalismus kennt.

Während Hohenberg und Kohn ihre Theoreme nur für nichtentartete Grundzustände bewiesen, gelang dies Levy auch für den entarteten Fall<sup>[37]</sup>.

### 2.3.3 Die Kohn-Sham Methode

Gemäß dem Hohenberg-Kohn Theorem ist es möglich, ohne Kenntnis der entsprechenden Wellenfunktion sämtliche Grundzustandseigenschaften eines Systems allein aus der Grundzustandselektronendichte  $\rho_0$  zu berechnen. Der entscheidende Punkt hierbei ist, dass aus den Theoremen allein nicht hervorgeht, *wie* man  $\rho_0$  ohne vorgegebene Wellenfunktion bestimmt. Dieses Problem wurde erst 1965 durch Arbeiten von Kohn und Sham gelöst<sup>[77]</sup>, die eine anwendbare Methode zur Bestimmung von  $\rho_0$  (und daraus  $E_0$ ) vorstellten. Der Grundgedanke dabei ist, das Funktional der kinetischen Energie über die so genannten „Kohn-Sham-Orbitale“ auszudrücken; dadurch lässt sich das implizite (d.h. nur von der Elektronendichte abhängige) Funktional der Gesamtenergie als explizites Funktional der Orbitale schreiben. Ihr Ansatz liefert im Prinzip exakte Ergebnisse; da darin allerdings ein unbekanntes Funktional auftaucht, welches genähert werden muss, erhält man mittels dieser Methodik nur Näherungslösungen.

Die Grundidee beruht auf der Annahme eines fiktiven Referenzsystems aus  $n$  nichtinteragierenden Elektronen, die alle dem selben externen Potential  $P(\mathbf{r}_i)$  ausgesetzt sind.  $P(\mathbf{r}_i)$  wird dabei so gewählt, dass die Grundzustandselektronendichte des Referenzsystems  $\rho_S$  der des eigentlichen Systems entspricht:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$$

Der Hamiltonoperator für das Referenzsystem ist gegeben als

$$\hat{H}_S = \sum_n \left[ -\frac{1}{2} \Delta_n + P(\mathbf{r}_n) \right] = \sum_n \hat{h}_n^{KS} \quad (2.3.9)$$



$\Delta$  steht hier für den Laplaceoperator und  $\hat{h}_n^{KS}$  ist der Kohn-Sham-Einelektronenhamiltonoperator, für den gilt:

$$\hat{h}_n^{KS} \varphi_n^{KS} = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS} \quad (2.3.10)$$

Hierbei sind  $\varphi^{KS}$  die Kohn-Sham-Orbitale und die  $\varepsilon^{KS}$  die Kohn-Sham-Orbitalenergien (des Referenzsystems). Der Kohn-Sham-Einelektronenhamiltonoperator ist - mit Ausnahme des Ersatzes des Austauschoperators durch  $P(\mathbf{r}_n)$  - identisch mit dem Fockoperator.

Man definiert nun

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.3.11)$$

als Differenz der mittleren kinetischen Grundzustandsenergie zwischen Referenz- und dem eigentlichen System (bei identischer Grundzustandselektronendichte) sowie

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.3.12)$$

als Unterschied zwischen der mittleren potentiellen Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung und der klassischen elektrostatischen Abstoßung für eine kontinuierliche Ladungswolke mit der Elektronendichte  $\rho$  ( $r_{12}$  ist der Abstand zwischen den Punkten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ ).

Fasst man diese beiden Definitionen zum so genannten *Austausch-Korrelationsfunktional*  $E_{xc}[\rho]$  (dessen genaue Form unbekannt ist) zusammen,

$$E_{xc}[\rho] = \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.3.13)$$

lässt sich zeigen, dass Gleichung (2.3.5) formuliert werden kann als:

$$E_0 = \int \rho(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.14)$$

Die ersten drei Terme beinhalten die wesentlichen Beiträge zur Grundzustandsenergie, während der letzte Term nur einen eher kleinen Einfluss ausübt.

Bedenkt man nun, dass das Referenzsystem die gleiche Elektronendichte wie das eigentliche System aufweist, lässt sich die letzte Formel via

$$\rho = \rho_s = \sum_n |\varphi_n^{KS}|^2 \quad (2.3.15)$$

umschreiben in

$$E_0 = - \sum_N Z_N \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r_{1N}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_n < \varphi_n^{KS}(1) | \Delta_1 | \varphi_n^{KS}(1) > + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.16)$$

Es ist folglich möglich,  $E_0$  aus  $\rho$  zu bestimmen, sofern man die Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_n^{KS}$  und das Funktional  $E_{xc}$  kennt. Anschließend muss nur noch das Kern-Kern-Potential  $V_{NN}$  aufaddiert werden.

Zum Auffinden der Kohn-Sham-Orbitale bedient man sich erneut des Hohenberg-Kohn Variationstheorems; anstatt die Elektronendichte zu variieren werden die (orthonormierten) Kohn-Sham-Orbitale so lange durchiteriert bis die Energie minimiert wurde:

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{1N}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + P_{xc}(1) \right] \varphi_i^{KS}(1) = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(1) \quad (2.3.17)$$

Das *Austausch-Korrelationsfunktional*  $P_{xc}$  ist dabei die Funktionalableitung der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}$ :

$$P_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.3.18)$$

Zu beachten ist allerdings, dass Kohn-Sham-Orbitale ein fiktives Referenzsystem ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben; sie haben daher keinerlei „echte“ physikalische Relevanz. So gilt z.B. – anders als bei Hartree-Fock-Orbitalen – Koopmans Theorem *nicht*; Ionisierungsenergien lassen sich folglich nicht aus den Kohn-Sham-Orbitalenergien ableiten. Für geeignete  $P_{xc}$  kann höchstens über das so genannte *Janak-Theorem*<sup>[113]</sup> eine Zuordnung der Kohn-Sham-Orbitalenergien zu physikalischen Größen erfolgen. Laut diesem ist die Orbitalenergie des HOMOS (*highest occupied molecular orbital*) verknüpft mit der Ableitung der Gesamtenergie  $E$  nach der Besetzungszahl  $n$  des KS-HOMOS  $i$ :

$$\varepsilon_i^{KS} = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (2.3.19)$$

### 2.3.4 DFT-Funktionale

Wäre die genaue Form des Funktionals  $E_{xc}$  bekannt, so lieferte DFT (im Rahmen der üblichen Näherungen) exakte Lösungen. Da dies jedoch nicht der Fall ist sollen im Folgenden die drei am häufigsten verwendeten Arten von Funktionalen kurz vorgestellt

werden:

1) **LDA** (*local density approximation*)

Hohenberg und Kohn zeigten, dass – falls sich die Elektronendichte  $\rho$  bei einer Ortsänderung nur sehr langsam ändert –  $E_{xc}[\rho]$  exakt beschrieben wird durch

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.3.20)$$

Hierbei wird über den gesamten Raum integriert;  $\epsilon_{xc}(\rho)$  beschreibt die Austausch- plus Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas der Elektronendichte  $\rho$ . Für die Funktionalableitung ergibt sich

$$P_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.3.21)$$

Für Systeme, auf die sich das homogene Elektronengas gut anwenden lässt (z.B. bei metallischen Festkörpern) liefert LDA gute Ergebnisse<sup>[41]</sup>; für Moleküle hingegen ist diese Methode wenig praktikabel<sup>[42]</sup>.

2) **GGA** (*generalized-gradient approximation*)

Bei gradientenkorrigierten Funktionalen wird durch die explizite Berücksichtigung des Gradienten  $\nabla$  die Variation der Elektronendichte bei Ortsänderung mit einbezogen:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f((\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla} \rho(\mathbf{r})|)) d\mathbf{r} \quad (2.3.22)$$

3) **Hybridfunktionale**

Hybridfunktionale haben, neben Austausch- bzw. Korrelationsanteilen anderer Funktionale (z.B. GGA- oder LDA-Funktionale), noch einen Anteil  $E_x^{HF}$ :

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \varphi_i^{KS}(1) \varphi_j^{KS}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j^{KS}(1) \varphi_i^{KS}(2) \rangle \quad (2.3.23)$$

Dies entspricht der Definition der Austauschenergie im Hartree-Fock-Fall; allerdings werden statt den HF-Orbitalen die Kohn-Sham-Orbitale verwendet. Man spricht in diesem Zusammenhang auch oft von „exaktem Austausch“. Die genaue „Zusammensetzung“ der einzelnen Funktionale unterscheidet sich dabei von einem Hybridfunktional zum anderen.

## 2.4 Relativistische Quantenchemie

### 2.4.1 Grundlegendes

Die Schrödingergleichung war durch Korrespondenzüberlegungen aus dem Hamiltonformalismus der nichtrelativistischen klassischen Mechanik „hergeleitet“ worden. Daher besitzt sie dieselben Eigenschaften wie die ihr zugrunde liegende Hamiltonfunktion, z.B. die Unveränderlichkeit isolierter Systeme gegenüber räumlichen Drehungen und Translationen<sup>[44]</sup>. Desweiteren ist sie invariant gegenüber der Galileitransformation<sup>[44]</sup>. Somit sind jedoch auch die physikalischen Aussagen der Schrödingertheorie nur invariant gegenüber der Galileitransformation, nicht aber gegenüber der Lorentztransformation, wie es Einsteins Spezielle Relativitätstheorie fordert. Da Galilei- und Lorentztransformation nur für den Grenzfall sehr geringer Geschwindigkeiten miteinander übereinstimmen, muss man erwarten, dass die Schrödingergleichung die Vorgänge nur in dem Maße korrekt beschreibt, in dem die „Geschwindigkeiten“ der beteiligten Teilchen gegenüber der Lichtgeschwindigkeit vernachlässigbar sind<sup>[44]</sup>. Aber bereits im Quecksilber erreichen die Elektronen 80% der Lichtgeschwindigkeit<sup>[45]</sup>; nach der von Einstein<sup>[46]</sup> hergeleiteten Beziehung zwischen bewegter Masse  $m_{\text{relativistisch}}$  und Ruhemasse  $m_{\text{nichtrelativistisch}}$ :

$$m_{\text{relativistisch}} = \frac{m_{\text{nichtrelativistisch}}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (2.4.1)$$

nimmt die Elektronenmasse dabei um 23% zu<sup>[45]</sup>. Dies wirkt sich jedoch – in Abhängigkeit der Nebenquantenzahl  $l$  – auf den mittleren Abstand der Elektronen zum Kern aus: Man spricht auch von der Masse-Geschwindigkeitskontraktion<sup>[45]</sup>. Zur korrekten Beschreibung schwerer Elemente ist somit die Einbeziehung relativistischer Effekte zwingend erforderlich.

### 2.4.2 Diracgleichung

1928 gelang es Paul Adrien Maurice Dirac, eine relativistische Wellengleichung für das Elektron aufzustellen, die nach ihm benannte Diracgleichung<sup>[47]</sup>:

$$\hat{H}_D \Psi = E \Psi \quad (2.4.2)$$

Im Gegensatz zur nichtrelativistischen Theorie wird das Elektron durch eine Wellenfunktion aus 4 Komponenten, einen so genannten *Spinor*, dargestellt<sup>[44]</sup>.

Der relativistische Dirac-Hamiltonoperator hat dabei die Form:

$$\hat{H}_D = \begin{pmatrix} \hat{V} + mc^2 & c\vec{\sigma}\hat{p} \\ c\vec{\sigma}\hat{p} & \hat{V} - mc^2 \end{pmatrix} \quad (2.4.3)$$

Desweiteren ist:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi^{(l)} \\ \Psi^{(s)} \end{pmatrix} \text{ der 4 komponentige Spinor,}$$

$$\Psi^{(l)} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \text{ die } \textit{gro\ss e Komponente}, \text{ auch } \textit{obere Komponente} \text{ genannt sowie}$$

$$\Psi^{(s)} = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \text{ die } \textit{kleine Komponente}, \text{ mitunter als } \textit{untere Komponente} \text{ bezeichnet.}$$

$m$  steht in den obigen Formeln für die Ruhemasse,  $\hat{p}$  ist der Impulsoperator ( $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ),  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\hat{V}$  der Operator der potentiellen Energie und  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  ist ein Vektor, der die drei Pauli-Spinmatrizen enthält<sup>[48]</sup>:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Eine Implementierung der Diracgleichung für quantenchemische Berechnungen ist zwar möglich, durch ihre vierkomponentige Natur ist sie jedoch rechentechnisch sehr anspruchsvoll. Zur Anwendung in der Quantenchemie gibt es daher verschiedene Näherungsverfahren, die im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden.

### 2.4.3 Zweikomponentige Verfahren

Eine der grundsätzlichen Schwierigkeiten der relativistischen Quantenchemie besteht darin, dass der Erhaltungssatz für die Teilchenzahl nicht mehr allgemein gültig ist<sup>[44]</sup>. Eine der wichtigsten Folgerungen aus dem Relativitätsprinzip ist die Äquivalenz von Masse und Energie gemäß Einsteins berühmter Formel:

$$E = mc^2 \quad (2.4.4)$$

( $E$  = Energie,  $m$  = Ruhemasse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit). Dies führt im Rahmen einer Quantenfeldtheorie zu der Möglichkeit der Erzeugung oder Vernichtung von Teilchen, sobald die bei den Wechselwirkungen auftretenden Energien mindestens gleich der Ruheenergie der betreffenden Teilchen sind. Das ist die Ursache für viele Probleme bei

chemischen Fragestellungen: Man benötigt vier Komponenten, um die Freiheitsgrade von Elektronen und Positronen beschreiben zu können und erhält negative absolute Energien als Lösung<sup>[44]</sup>, welche im Rahmen der Quantenfeldtheorie als die Energiezustände von Antiteilchen interpretiert werden können. Bei typischen chemischen Reaktionen sind die auftretenden Energien jedoch zu klein, um Elektron-Positron Paarzeugung und -vernichtung realisieren zu können<sup>[49]</sup>; daher reicht es im Allgemeinen aus, sich bei der Betrachtung von chemischen Fragestellungen auf zweikomponentige Methoden zu beschränken, die nur die Freiheitsgrade der Elektronen wiedergeben. Im Folgenden sollen zwei Näherungsverfahren zur Reduzierung der Diracgleichung auf zwei Komponenten vorgestellt werden.

#### 2.4.4 Eliminierung der kleinen Komponente

Die Diracgleichung Gl. (2.4.3) lässt sich, sofern man die Ruheenergie  $mc^2$  subtrahiert, auch in folgender Form schreiben<sup>[50]</sup>:

$$V\Psi^{(l)} + c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^{(s)} = E\Psi^{(l)} \quad (2.4.5)$$

$$c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^{(l)} + (V - 2mc^2)\Psi^{(s)} = E\Psi^{(s)} \quad (2.4.6)$$

Löst man die zweite Gleichung nach der kleinen Komponente  $\Psi^{(s)}$  auf, so ergibt sich der energieabhängige Ausdruck:

$$\Psi^{(s)} = \frac{c}{E + 2mc^2 - V}\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^{(l)} \quad (2.4.7)$$

Gl. (2.4.7) (oder Näherungen davon) können als Ansatz für die kleine Komponente genommen werden. Setzt man Gl. (2.4.7) in die Gl. (2.4.5) ein, so ergibt sich:

$$V\Psi^{(l)} + \vec{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{E + 2mc^2 - V}\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^{(l)} = E\Psi^{(l)} \quad (2.4.8)$$

Eine Methode, die einen solchen Ansatz verfolgt, ist das von van Lenthe et al. vorgeschlagene *ZORA* (*Zeroth-order regular approximation*)<sup>[51–53]</sup>.

Falls  $V$  beschränkt ist existiert der nichtrelativistische Grenzwert  $c \rightarrow \infty$  von Gl. (2.4.7)<sup>[54]</sup>:

$$\Psi^{(s)} = \frac{\vec{\sigma}\hat{p}}{2mc}\Psi^{(l)} \quad (2.4.9)$$

Einsetzen der vorhergehenden Formel in die erste Zeile der Diracgleichung Gl. (2.4.3) ergibt die nichtrelativistische Schrödingergleichung.

Da jederzeit die Bedingung

$$2mc^2 - V \gg E \quad (2.4.10)$$

erfüllt ist, kann man näherungsweise setzen<sup>[54]</sup>:

$$\Psi^{(s)} \approx \frac{c \vec{\sigma} \hat{p}}{2mc^2 - V} \Psi^{(l)} \quad (2.4.11)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die erste Zeile der Diracgleichung Gl. (2.4.3) ein ergibt sich die ZORA-Gleichung:

$$(V + \vec{\sigma} \hat{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \vec{\sigma} \hat{p}) \Psi^{(l)} = E \Psi^{(l)} \quad (2.4.12)$$

Für ein freies Teilchen ( $V = 0$ ) stimmt ZORA mit der nichtrelativistischen Schrödingergleichung überein; die relativistischen Korrekturen stammen aus der Gegend der Atomkerne<sup>[54]</sup>. Dennoch lassen sich mit dieser Methode die relativistischen Effekte in Atomen und Molekülen gut beschreiben<sup>[54]</sup>.

### 2.4.5 Blockdiagonalisierung des Diracoperators

Eine weitere Möglichkeit zur Herleitung zweikomponentiger Formeln ist die Diagonalisierung des Diracoperators aus Gl. (2.4.3). Sei  $U$  ein unitärer vierkomponentiger Operator mit  $U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbf{1}$ , und speziell<sup>[54]</sup>:

$$U \hat{H}_D U^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix} \quad (2.4.13)$$

$\hat{h}_+$  ist hierbei ein zweikomponentiger Operator, dessen Eigenwerte genau die des „positiven“ Astes des Diracspektrums sind; man erhält diese Eigenwerte durch Lösen der zweikomponentigen Schrödingergleichung<sup>[54]</sup>:

$$\hat{h}_+ \Psi_+ = E \Psi_+ \quad (2.4.14)$$

E ist in diesem Fall ein Eigenwert der Diracgleichung<sup>[54]</sup>:

$$\begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.15)$$

$\begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix}$  ist folglich eine Eigenfunktion des Dirac-Hamiltonoperators  $\hat{H}_D$ . Somit ist auch  $U^\dagger \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix}$  eine Eigenfunktion von  $\hat{H}_D$ <sup>[54]</sup>:

$$U \hat{H}_D U^\dagger \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = E U U^\dagger \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.16)$$

Multipliziert man nun von links mit  $U^\dagger$ , so erhält man:

$$\hat{H}_D \Psi = E \Psi \quad (2.4.17)$$

mit

$$\Psi = U^\dagger \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.18)$$

da gilt:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \hat{H}_D | \Psi \rangle = \langle \Psi | E | \Psi \rangle \\ & \equiv \langle \Psi | U^\dagger U \hat{H}_D U^\dagger U | \Psi \rangle = \langle \Psi | U^\dagger U E U^\dagger U | \Psi \rangle \\ & \equiv \langle U \Psi | U \hat{H}_D U^\dagger | U \Psi \rangle = \langle U \Psi | E U U^\dagger | U \Psi \rangle \\ & \equiv \langle \Psi_+ | \hat{h}_+ | \Psi_+ \rangle = \langle \Psi_+ | E | \Psi_+ \rangle \end{aligned} \quad (2.4.19)$$

Außer für den Fall des freien Teilchens lässt sich ein solches U allerdings nicht finden, daher „entwickelt“ man  $\hat{H}_D$  ; in n-ter Ordnung gilt:

$$\hat{H}_D^{(n)} = U_n \cdots U_3 U_2 U_1 \hat{H}_D U_1^\dagger U_2^\dagger U_3^\dagger \cdots U_n^\dagger \quad (2.4.20)$$

Die „Schwierigkeit“ liegt nun bei der Konstruktion geeigneter U-Matrizen.

In der *Fouldy-Wouthuysen Entwicklung* werden im n-ten Schritt die Außerdiagonal-



terme von  $\hat{H}_D^{(n)}$  der Form  $(\frac{1}{c})^n$  eliminiert<sup>[48]</sup>. Diese Entwicklung liefert jedoch keine regulären und wohldefinierten Ausdrücke<sup>[38]</sup>.

Der „Startpunkt“ (die Entwicklung nullter Ordnung) der so genannten *Douglas-Kroll Entwicklung*<sup>[55,56]</sup> (mitunter auch *Douglas-Kroll-Hess* genannt) ist die Foldy-Wouthysen Entwicklung für ein freies Teilchen; diese innerste Transformation liefert  $\hat{H}_D^{(0)}$ . Darauf aufbauend wird bei Douglas-Kroll (DKH) im n-ten Schritt der nicht-Diagonalterm von  $\hat{H}_D^{(n)}$  der Ordnung  $(V)^{(n)}$  eliminiert<sup>[38]</sup>.

$\hat{h}_+$  in „nullter Ordnung“ ist im Rahmen von DKH folglich ein relativistischer Operator für ein freies Teilchen<sup>[90]</sup>. Für dieses  $\hat{h}_0$  ergibt sich<sup>[90]</sup>:

$$\hat{h}_0 = +\sqrt{m^2c^4 + c^2\hat{p}^2} = \hat{E}_0 \quad (2.4.21)$$

Für die  $U$ -Matrizen gilt dann:

$$\begin{aligned} U_0^\dagger &= \begin{pmatrix} \hat{A} & -\hat{R} \\ \hat{R} & \hat{A} \end{pmatrix} \\ U_0 &= \begin{pmatrix} \hat{A} & \hat{R} \\ -\hat{R} & \hat{A} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.4.22)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{R} &= \frac{c\vec{\sigma}\hat{p}}{\hat{E}_0 + mc^2} \\ \hat{A} &= \sqrt{\frac{\hat{E}_0 + mc^2}{2\hat{E}_0}} \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

Zu beachten ist, dass die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{R}$  zunächst nur für Eigenfunktionen von  $\hat{E}_0$  definiert sind, also z. B. für ebene Wellen oder Kugelwellen<sup>[90]</sup>.

## 2.5 Zeitumkehr und Kramerssymmetrie

Im relativistischen Fall ist durch die Spin-Bahn Wechselwirkung die Spinsymmetrie gebrochen<sup>[48]</sup>, ebenso wie die Rotationssymmetrie der *jj-Kopplung*, die nur im Falle kugelsymmetrischer Atome gültig ist<sup>[48]</sup>. Es ist daher notwendig, ein allgemeineres Konzept zu finden.

Man setze (für den zweikomponentigen Fall) die zeitabhängige Wellenfunktion  $\Phi$  an als<sup>[57]</sup>:

$$\Phi = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\Psi \quad (2.5.1)$$

wobei  $t$  die Zeit,  $E$  der Energieeigenwert und  $\Psi$  die nur von den kartesischen Koordinaten abhängige (zweikomponentige) Wellenfunktion ist. Die Symmetrie der Bewegung bezüglich einer Vorzeichenänderung der Zeit findet in der Quantenmechanik ihren Ausdruck darin, dass die zeitlich umgekehrte Wellenfunktion einen möglichen Zustand mit der selben Energie beschreibt wie die Wellenfunktion eines stationären Zustandes eines Systems<sup>[57]</sup>. Anhand von Gl. (2.5.1) wird deutlich, dass die zeitlich umgekehrte Wellenfunktion gerade der komplex konjugierten entspricht. In der nichtrelativistischen Physik lässt eine Zeitumkehr die Position unverändert, während das Vorzeichen sämtlicher Geschwindigkeiten umgekehrt wird. Der zugehörige Zeitumkehroperator  $\hat{K}$  ist dabei ein antiunitärer Operator<sup>[50]</sup>, d.h. er ist antilinear<sup>[115]</sup>:

$$\hat{K}(\lambda_1\Psi(1) + \lambda_2\Psi(2)) = \lambda_1^*\hat{K}\Psi(1) + \lambda_2^*\hat{K}\Psi(2) \quad (2.5.2)$$

und antiunitär<sup>[115]</sup>:

$$\hat{K}\hat{K}^\dagger = \hat{K}^\dagger\hat{K} = -1 \quad (2.5.3)$$

Diese Bedingungen sind bei der Wahl von  $\hat{K}$  als:

$$\hat{K} = -i\sigma_y\hat{C} \quad (2.5.4)$$

gegeben;  $\hat{C}$  ist hierbei der komplexe Konjugationsoperator<sup>[58]</sup>. Für den Operator  $\hat{K}$  gilt<sup>[48]</sup>:

$$\begin{aligned} \hat{K}^2\Psi_i &= -\Psi_i \\ \hat{K}(a\Psi_i) &= a^*\Psi_i \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

Anwendung des Operators auf Spinfunktionen führt zu:

$$\begin{aligned} \hat{K} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= -i\sigma_y\hat{C} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \hat{K} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= -i\sigma_y\hat{C} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Die Zeitumkehr bewirkt also bei reinen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spinfunktionen eine Spinumkehr; d.h. die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld wird „umgedreht“.

Es lässt sich nun zeigen<sup>[50]</sup>, dass die Diracgleichung symmetrisch gegenüber einer Zeitumkehr ist. Desweiteren lässt sich das von Kramer<sup>[59]</sup> aufgestellte Theorem herleiten, dass ein äußeres elektrisches Feld die Entartung nur bei einem System mit einem ganzzahligen Gesamtspin (ergo einer geraden Anzahl von Elektronen) vollständig aufheben kann. Bei Systemen mit halbzahligem Gesamtspin müssen alle Niveaus in einem beliebigen äußeren Feld mindestens zweifach entartet sein<sup>[57]</sup> (gerade in Atomen kann auch ein deutlich höherer Entartungsgrad auftreten). Dabei gehören zu den beiden verschiedenen Zuständen mit derselben Energie komplex konjugierte Spinoren<sup>[57]</sup>. Ein solches Paar von zweifach entarteten Fermionenzuständen wird *Kramerspaar* genannt<sup>[48]</sup>.

Zwei Orbitale  $\Psi_i$  und  $\Psi_j$  formen ein Kramerspaar, wenn für sie (ohne Berücksichtigung eines möglichen Phasenfaktors) gilt<sup>[58]</sup>:

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i^\alpha \\ \psi_i^\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\psi_j^\beta)^* \\ (\psi_j^\alpha)^* \end{pmatrix} = -i\sigma_y \hat{C} \Psi_j \quad (2.5.7)$$

Die analoge nichtrelativistische Situation ist der *spin-restricted* Formalismus, der voraussetzt, dass Orbitale als Paare mit einem identischen Raumanteil, aber verschiedenen Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  auftreten<sup>[50]</sup>. Der closed-shell Hartree-Fock Fall der Nichtrelativistik steht also der *Kramers restricted* Dirac-Hartree-Fock Theorie gegenüber<sup>[48]</sup>. Der andere Fall, in dem die einzige Forderung an die Orbitale die Orthonormalität darstellt, ist als *Kramers unrestricted* bekannt und entspricht dem nichtrelativistischen *spin-unrestricted* Hartree-Fock Formalismus<sup>[58]</sup>.

Anwenden des Kramersoperators auf eine Eigenfunktion  $\Psi$  erzeugt wiederum eine Eigenfunktion. Bei einem closed shell Molekül geht die Wellenfunktion durch Anwendung von  $K$  (im wesentlichen) in sich selbst über, weil die besetzten Orbitale Kramerspaare bilden. Dies lässt sich bei der Berechnung der Korrelationsenergie ausnutzen, da jeweils zwei Orbitale den selben Energiebeitrag liefern. Für ein Zweielektronenintegral  $(ia|jb)$  und seinen Kramerspartner  $\overline{(ia|jb)}$  gilt:

$$(ia|jb) = \overline{(ia|jb)} \quad (2.5.8)$$

sowie

$$\epsilon_i = \overline{\epsilon_i} \quad (2.5.9)$$

Bei Ausnutzung der Kramerssymmetrie muss man folglich nur die Hälfte der Orbitale explizit in die Rechnung einbeziehen. Bei Systemen mit ungerader Elektronenzahl macht der Algorithmus keine Verwendung von Kramerspaaren, da in diesem Fall mit Kramers-unrestricted gerechnet wird.

## 2.6 Basisfunktionen

### 2.6.1 Slaterfunktionen

*Slaterfunktionen* sind (in atomaren Einheiten) von der Form<sup>[60]</sup>:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varrho) = NY_{l,m}(\theta, \varrho)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2.6.1)$$

$N$  ist hierbei die Normierungskonstante und  $Y_{l,m}$  eine Kugelflächenfunktion;  $r, \theta$  und  $\varrho$  sind die Kugelkoordinaten. Desweiteren ist  $\xi$  der Orbitalexponent und  $n, l, m$  ganzzahlige Variablen, für die gilt:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &\leq n \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Entfernung zwischen Kern und Elektron gibt die Verhältnisse in den Orbitalen des Wasserstoffatoms exakt wieder<sup>[41]</sup>. Für Bindungsabstände und größere Entfernungen vom Kern sind Slaterfunktionen gute Näherungen<sup>[36]</sup>; in Kernnähe sind sie jedoch nicht geeignet, da sie keine Knoten enthalten<sup>[36]</sup>; hierfür sind Linearkombinationen mehrerer Slaterfunktionen von Nöten<sup>[41]</sup>.

Ein wesentliches Problem bei der Verwendung von Slaterfunktionen ergibt sich bei der Integralberechnung: Zwar existieren für die Ein- und Zweizentrenintegrale über Slaterfunktionen effektive Algorithmen, aber die Mehrzentrenintegrale sind analytisch nicht lösbar<sup>[36]</sup>. Der Einsatz von Slaterfunktionen ist daher nur bedingt praktikabel und erfolgt praktisch nur in semiempirischen quantenchemischen Verfahren, bei denen man sich auf die leicht berechenbaren Integrale beschränkt und die übrigen vernachlässigt oder durch einfache Näherungsformeln abschätzt<sup>[36]</sup>.

Für ab-initio Verfahren, bei denen alle im *Roothaan-Hall Formalismus*<sup>[37]</sup> auftretende Integrale berücksichtigt werden, verwendet man daher fast ausschließlich die im folgenden Abschnitt vorgestellten *Gaußfunktionen*.

### 2.6.2 Gaußfunktionen

1950 schlug Samuel Francis Boys die Verwendung von *Gaußfunktionen* in der Quantenchemie vor<sup>[61]</sup>. Sie können in Kugelkoordinaten

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varrho) = NY_{l,m}(\theta, \varrho) r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2} \quad (2.6.3)$$

oder in kartesischer Form

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\xi r^2} \quad (2.6.4)$$

mit den kartesischen Koordinaten  $x, y$  und  $z$  dargestellt werden<sup>[41]</sup>. Obwohl kartesische Gaußfunktionen keine Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind, bezeichnet man  $L = l_x + l_y + l_z$  als den „Drehimpuls“ der Funktion. Die Summe bestimmt dabei den Orbitaltyp;  $l_x + l_y + l_z = 1$  entspräche einem p-Orbital. Zwischen den beiden Formeln gibt es einen entscheidenden Unterschied: Es gibt fünf Möglichkeiten, ein d-Orbital in Polarform zu realisieren ( $Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$ ); in kartesischen Koordinaten bestehen jedoch sechs Möglichkeiten:  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  sowie  $yz$ . Diese sechs Funktionen lassen sich allerdings via Linearkombination in einen Satz von fünf d-Funktionen und eine zusätzliche s-Funktion ( $x^2 + y^2 + z^2$ ) überführen<sup>[41]</sup>. Analog dazu gibt es zehn kartesische f-Funktionen, die sich in einen Satz von sieben f-Funktionen und drei p-Funktionen überführen lassen<sup>[41]</sup>. Einen Satz von Gaußfunktionen mit gleichem „Drehimpuls“  $L$ , identischen Exponenten  $\xi$  und dem selben Zentrum bezeichnet man dabei als eine *shell* von Basisfunktionen.

Der besondere Vorteil beim Verwenden von Gaußfunktionen ist ihre Eigenschaft, sich in Terme, die nur von  $x, y$  oder  $z$  abhängig sind, faktorisieren zu lassen<sup>[62]</sup>:

$$\begin{aligned} \chi(x, y, z) &= CX(x)Y(y)Z(z) \\ X(x) &= x^{l_x}e^{-\xi x^2} \\ Y(y) &= y^{l_y}e^{-\xi y^2} \\ Z(z) &= z^{l_z}e^{-\xi z^2} \end{aligned} \quad (2.6.5)$$

Gemäß dem *Gauß Produkttheorem* (GPT) bleibt diese Faktorisierung auch bei einer Produktbildung erhalten; das Produkt zweier Gaußfunktionen ist eine einzelne Gauß-

funktion, deren Zentrum auf einem bestimmten Punkt der Verbindungslinie liegt<sup>[36]</sup>:

$$\chi_i(x_i, y_i, z_i)\chi_j(x_j, y_j, z_j) = C_{ij}X_{ij}(x_i, x_j)Y_{ij}(y_i, y_j)Z_{ij}(z_i, z_j) \quad (2.6.6)$$

Die  $r^2$  Abhängigkeit des Exponentialteils von Gaußfunktionen stellt in zwei Punkten einen Nachteil gegenüber Slaterfunktionen dar: Zum einen beschreibt die Ableitung einer Gaußfunktion am Nullpunkt eine horizontale Tangente, während eine Slater-Funktion eine „Spitze“ (diskontinuierliche Ableitung) aufweist, was dazu führt, dass Gaußfunktionen das Verhalten nahe des Kerns nur schlecht beschreiben können<sup>[41]</sup>. Zum anderen fallen Gaußfunktionen in großer Entfernung zum Kern zu schnell ab<sup>[41]</sup>. Man braucht daher bei „kleinen“ Basen mehr Gaußfunktionen als Slaterfunktionen, um eine bestimmte Präzision zu erreichen (schätzungsweise drei mal so viele<sup>[41]</sup>); durch das GPT werden diese Mängel in der praktischen Anwendung aber kompensiert.

## 2.7 Nullfeldaufspaltung

### 2.7.1 Magnetische Anisotropie

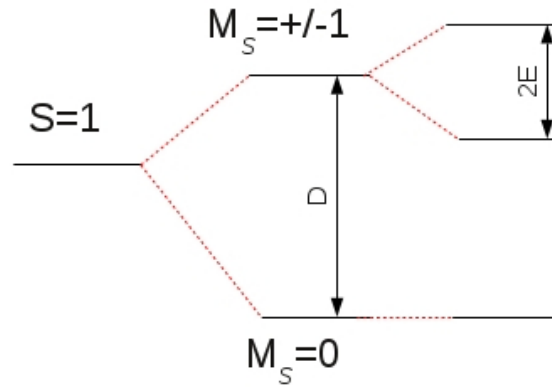
Magnetische Anisotropie beschreibt die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers von der Richtung bezüglich der Kristallachsen. Der Ursprung liegt in der Spin-Bahn-Kopplung und in der Kopplung der Bahnmomente an das Kristallfeld, wodurch die magnetischen Momente bzw. Spins der Gitteratome eine energetisch günstige Orientierung bzgl. des Gitters einnehmen.<sup>[76]</sup>

Für Substanzen im paramagnetischen Zustand (Paramagnetismus) bedeutet dies eine Abhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität von der Richtung des angelegten Magnetfeldes. In ferromagnetischen Substanzen, Ferrimagnetika und Antiferromagnetika stellt sich das magnetische Moment der Atome aufgrund der Anisotropieenergie bevorzugt in die Richtung bestimmter Kristallachsen („leichte Richtung“, „easy-axis“) ein und ermöglicht dadurch die Spontanmagnetisierung.<sup>[76]</sup>

Der Begriff „magnetische Anisotropieenergie“ (MAE) beschreibt die Energie als Funktion verschiedener Spinausrichtungen. Die Verbindung zwischen MAE und dem Nullfeldtensor (ZFS-Tensor) wird im Folgenden näher beschrieben.

### 2.7.2 Nullfeldaufspaltung

Ohne äußeres Magnetfeld und ohne Bahndrehimpuls sind die verschiedenen Spinniveaus eines Systems normalerweise energetisch entartet. Wird dagegen die Spinentartung für Systeme mit Eigendrehimpuls (Spin)  $S > \frac{1}{2}$  bereits ohne äußeres Magnetfeld durch das Kristallfeld und die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben (Nullfeldaufspaltung), so werden mehrere Feinstrukturlinien beobachtet. Die Feinstrukturaufspaltungen sind von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallhauptachsen abhängig. Für Systeme mit einer geraden Anzahl an ungepaarten Elektronen wird die Spinentartung durch die Nullfeldaufspaltung komplett aufgehoben; im Falle einer ungeraden Anzahl von Elektronen hingegen sind alle Energieniveaus – in Einklang mit der Zeitumkehrsymmetrie – zweifach entartet und bilden so genannte „Kramerspaare“ [76].



**Abb. 2.1:** Nullfeldaufspaltung eines  $S=1$ -Systems durch den axialen ( $D$ ) und rhombischen ( $E$ ) ZFS-Parameter (nach<sup>[93]</sup>)

In vielen Fällen lässt sich das System innerhalb eines begrenzten Energiebereiches als eine Art „Quasiteilchen“ mit Gesamtspin  $S$  beschreiben. In einem solchen Fall lässt sich ein phänomenologischer Spin-Hamiltonoperator  $\hat{H}_{sp}$  definieren, der nur auf Funktionen von  $\hat{S}$  und  $M_S$  wirkt<sup>[78]</sup>. Er liefert Eigenfunktionen, die mit denen des makroskopischen Hamiltonoperators  $\hat{H}$  (angewendet auf Funktionen von  $\hat{L}$ ,  $M_L$ ,  $\hat{S}$  und  $M_S$ ) identisch sind.

$$\hat{H}_{sp} = \sum_{m,n} D_{m,n} \hat{S}_m \hat{S}_n - g\mu_B \sum_m B_m \hat{S}_m \quad (2.7.1)$$

Hierbei stehen  $m$  und  $n$  für die kartesischen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ ;  $g$  ist der Landé-Faktor,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$  ein externes homogenes Magnetfeld der Feldstärke  $B = |\vec{B}|$  und  $\mathbf{D}$  der ZFS-Tensor, der sich aus den Zahlen  $D_{m,n}$

zusammensetzt.

Der erste Term beschreibt folglich die Nullfeldaufspaltung, der zweite Term ist die klassische Zeeman-Wechselwirkung.

Da eine konstante Verschiebung sämtlicher Energieniveaus für die Nullfeldaufspaltung ohne Bedeutung ist kann man  $\mathbf{D}$  als spurlosen Tensor definieren. Voraussetzung für eine störungstheoretische Beschreibung der Nullfeldaufspaltung ist, dass das untersuchte System kein Bahnmoment erster Ordnung besitzt, d.h.

$$\langle \Psi_0 | \vec{L} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.7.2)$$

Diese Bedingung ist bei räumlich nicht-entarteten Grundzuständen gegeben, also Systemen mit A- oder B- Grundterm (z.b.  $\text{Re}^{4+}$  ( $d^3$ ) in oktaedrischer oder tetraedrischer Umgebung:  $^4A_2$ ).

Gilt  $B=\mathbf{D}=0$ , so liegt ein isolierter Spin als  $2S+1$ -fach entarteter Eigenzustand von  $\hat{H}_{sp}$  vor.

Für  $\mathbf{D}=0$  und  $B \neq 0$  hängt die Energie  $-g\mu_B SB$  des Grundzustandes nur von der Feldstärke und nicht der Feldrichtung ab; eine Rotation des Systems lässt die  $2S+1$  Energieniveaus unverändert, ändert aber ihre Wellenfunktionen.

Liegt hingegen  $B=0$  und  $\mathbf{D} \neq 0$  vor ist die  $2S+1$ -fache Entartung durch  $\mathbf{D}$  aufgehoben; man spricht in diesem Fall von der Nullfeldaufspaltung. Orientiert man das Molekül derart im Raum, dass  $\mathbf{D}$  diagonal wird lässt sich der Tensor über die beiden Zahlen  $D$  und  $E$  (den axialen und rhombischen ZFS-Parameter) ausdrücken:

$$D_{xx} = -\frac{1}{3}D + E, \quad D_{yy} = -\frac{1}{3}D - E, \quad D_{zz} = \frac{2}{3}D \quad (2.7.3)$$

Daraus folgt unmittelbar, dass

$$D = \frac{3}{2}D_{zz}, \quad E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.7.4)$$

Die Orientierung kann dabei stets so gewählt werden, dass  $D_{zz}$  das betragsmäßig größte Diagonalelement darstellt; in diesem Fall gilt  $|D| \geq 3|E|$ .

Eine Konsequenz der Nullfeldaufspaltung ist die magnetische Anisotropie; es lässt sich zeigen<sup>[78]</sup>, dass für  $\mathbf{D} \neq 0$  bei jedem  $B > 0$  die Grundzustandsenergie von  $\hat{H}_{sp}$  eine Funktion der Magnetfeldrichtung ist.

Von Bedeutung für die ZFS-Parameter ist desweiteren die Punktgruppensymmetrie des zu untersuchenden Moleküls; für kubische (Punktgruppen  $O_h$ ,  $O$ ,  $T_d$ ,  $T_h$  und  $T$ )



oder höhere Symmetrien sind sowohl  $D$  als auch  $E$  gleich null<sup>[79]</sup>. Bei axialer (Punktgruppen  $D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$  und  $C_{\infty h}$ ), hexagonaler (Punktgruppen  $D_{6h}$ ,  $D_6$ ,  $C_{6v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{6h}$  und  $C_6$ ), tetragonaler (Punktgruppen  $D_{4h}$ ,  $D_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{4h}$ ,  $S_4$  und  $C_4$ ) sowie trigonaler (Punktgruppen  $D_{3d}$ ,  $D_3$ ,  $C_{3v}$ ,  $S_6$  und  $C_3$ ) Symmetrie ist unter Umständen  $D \neq 0$ , aber  $E = 0$ . Erst bei orthorhombischer (Punktgruppen  $D_{2h}$ ,  $D_2$  und  $C_{2v}$ ), monokliner (Punktgruppen  $C_{2h}$ ,  $C_2$  und  $C_s$ ) oder niedrigerer Symmetrie können  $D$  und  $E$  ungleich null sein<sup>[80]</sup>. Auf die Bedeutung der ZFS-Parameter für Einzelmolekülmagneten wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

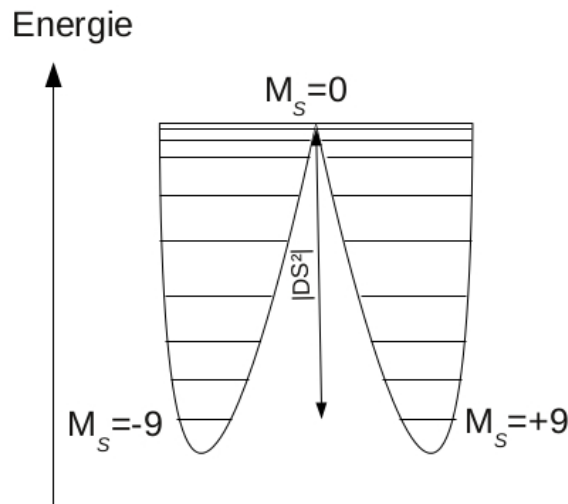
### 2.7.3 Einzelmolekülmagneten

Anfang der 1990er Jahre entdeckte man<sup>[82,83]</sup>, dass der 1980 erstmals von Lis<sup>[84]</sup> beschriebene Komplex  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  bei niedrigen Temperaturen eine langsam verlaufende (bis hin zu Monaten bei einer Temperatur von 2K) Relaxierung seiner Magnetisierung aufweist. Unter diesen Umständen verhält sich ein einzelnes Molekül wie ein kleiner Speichermagnet, d.h. eine durch eine äußere Quelle induzierte Magnetisierung wird auch nach Abschalten des Feldes für mehrere Tage beibehalten<sup>[85]</sup>; eine Eigenschaft, die normalerweise Festkörpern, nicht einzelnen Molekülen vorbehalten ist. In einem solchen Fall bezeichnet man diese Moleküle als Einzelmolekülmagnete („single molecule magnets“, SMM).

Abhängig vom Vorzeichen des  $D$ -Parameters spricht man von einer Vorzugsebene ( $D > 0$ ) oder einer Vorzugsrichtung ( $D < 0$ ) innerhalb des Moleküls. Liegt eine Vorzugsebene vor, so ist die Ausrichtung der Spins in  $x$ - und  $y$ -Richtung energetisch begünstigt, während eine in  $z$ -Richtung energetisch höher liegt. Bei Vorlage einer Vorzugsrichtung hingegen tritt der umgekehrte Fall ein; eine Ausrichtung der Spins in  $z$ -Richtung liegt energetisch gesehen unterhalb einer in  $x$ - oder  $y$ -Richtung.

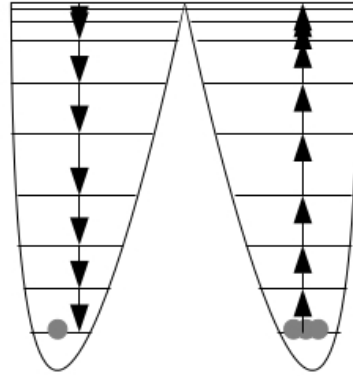
Zur Realisierung eines SMM wird der Fall der Vorzugsachse benötigt; die bevorzugten Ausrichtungen der Spins sind dann diejenigen mit maximaler Projektion in  $z$ -Richtung ( $M_S = \pm S$ ). Legt man nun ein Magnetfeld in  $z$ -Richtung an, so entsprechen die Zustände mit positivem  $M_S$ -Wert einer Projektion der Spins antiparallel zum Feld, während umgekehrt die Zustände mit negativem  $M_S$ -Wert eine parallele Ausrichtung beschreiben. Im Falle eines solchen Magnetfeldes werden folglich die  $(M_S = -S)$ -Zustände selektiv gefüllt. Das besondere an SMM ist nun, dass nach Abschalten des Feldes eine gleichförmige Besetzung der  $-S$  und  $+S$  Zustände nur schrittweise über sämtliche dazwischen liegende  $M_S$ -Niveaus erfolgen kann; je höher der Gesamtspin  $S$  des Moleküls ergo ist, desto größer ist die nötige Anzahl von Schritten und desto höher ist die zur

Entmagnetisierung erforderliche Energiebarriere (welche proportional zu  $|D|S^2$  ist, s. Abb. 2.2).



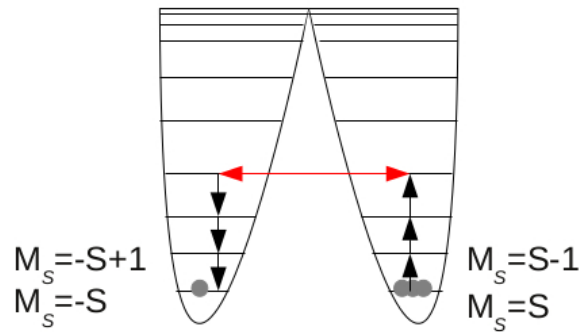
**Abb. 2.2:** Energiebarriere zwischen „Spin up“ und „Spin down“ Konfiguration für ein  $S=9$ -System mit  $E=0$  (nach<sup>[94]</sup>)

Die Ursache für die schrittweise Überwindung des Potentials liegt in der Spin-Phononen-Wechselwirkung; durch Kopplung an die Gitterschwingungen (Phononenkopplung) kann ein Molekül seinen Zustand von  $M_S = -a$  zu  $M_S = -a+1$  ändern, indem es ein Phonon der entsprechenden Energiedifferenz absorbiert<sup>[85]</sup>. Ist schließlich der  $M_S = 0$  Zustand erreicht, so kann durch Emmission von Phononen (kollektive Anregung von Gitterschwingungen; eine Elementaranregung des Kristallgitters eines Festkörpers, die sich in kollektiven kleinen Oszillationen aller Gitterbausteine äußert<sup>[76]</sup>) der Zustand  $M_S = +a$  bzw.  $-a$  realisiert werden, s. Abb. 2.3.



**Abb. 2.3:** Schrittweise Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (nach<sup>[85]</sup>)

Eine alternative Möglichkeit zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes nach erfolgter Magnetisierung ergibt sich für den Fall  $E \neq 0$ : Der rhombische ZFS-Parameter gibt in dem bisherigen Bild die Wechselwirkung zwischen Wellenfunktionen in den beiden unterschiedlichen Potentialtöpfen an.  $E$  koppelt den Zustand  $M_S$  mit  $M_S \pm 2$ ; diese Wechselwirkung der eigentlich nicht-interagierenden Zustände ermöglicht einen Tunneleffekt und somit eine Demagnetisierung ohne die bisherige Notwendigkeit, die Potentialbarriere schrittweise (und vollständig) zu überwinden, s. Abb. 2.4. Zu beachten ist dabei aber stets, dass die ZFS-Parameter geometrieabhängig sind.



**Abb. 2.4:** Tunneleffekt bei Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (nach<sup>[85]</sup>)

### 2.7.4 Kollineare Näherung

Nimmt man an, dass ein Elektron beschrieben wird durch die Wellenfunktion  $\Psi$ , so ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Volumenelement  $d\mathbf{r}$  am Punkt  $\mathbf{r}$  zu finden, gegeben durch  $|\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ .  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$  nennt man auch die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion oder Ladungsdichte. Die Ladungsdichte für ein  $n$ -Elektronensystem ist dann

definiert als<sup>[86]</sup>

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7.5)$$

Hebt man die Einschränkung auf, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinelektronen durch die gleiche Wellenfunktion beschrieben werden müssen, so lässt sich für beide Fälle jeweils eine separate Ladungsdichte definieren:

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{n^\alpha} |\Psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7.6)$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_b^{n^\beta} |\Psi_b^\beta(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7.7)$$

Die Gesamtladungsdichte  $\rho^G(\mathbf{r})$  ergibt sich nun einfach als

$$\rho^G(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.7.8)$$

Zusätzlich kann man eine Spindichte  $v(\mathbf{r})$  einführen:

$$v(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.7.9)$$

In Raumregionen, in denen es wahrscheinlicher ist, ein  $\alpha$ - anstatt einem  $\beta$ -Spin Elektron zu finden ist die Spindichte folglich positiv, während im umgekehrten Fall (mehr  $\beta$ - als  $\alpha$ -Spin Elektronen vorhanden) die Spindichte ein negatives Vorzeichen aufweist. Ein Problem ergibt sich allerdings, wenn man die Spin-Bahn-Kopplung mitberücksichtigt; in diesem Fall ist der Spin keine gute Quantenzahl und somit existiert auch keine eindeutige Definition der „Spindichte“ mehr.

Im Falle von zweikomponentigen Orbitalen

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i^\alpha \\ \psi_i^\beta \end{pmatrix} \quad (2.7.10)$$

schreibt sich die Gesamtladungsdichte für ein n-Elektronensystem:

$$\rho^G(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \Psi_i^* \Psi_i = \sum_{i=1}^n [\psi_i^{*\alpha} \psi_i^\alpha + \psi_i^{*\beta} \psi_i^\beta] \quad (2.7.11)$$

Es existieren mehrere Varianten, die Spindichte im zweikomponentigen Fall zu definieren. Mittels des Spinmagnetisierungsvektors

$$\vec{m}(\mathbf{r}) = \sum_i^n \Psi_i^* \vec{\sigma} \Psi_i \quad (2.7.12)$$

und dem Vektor der Paulispinmatrizen  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  wird in der so genannten „kollinearen Näherung“ die Spindichte über eine feste (externe) Quantisierungsachse (die z-Achse in diesem Fall) als Projektion von  $\vec{m}$  auf jene Achse definiert.

Berücksichtigt man, dass gilt

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \sigma_z | \Psi_i \rangle &= \langle \psi_i^\alpha | \sigma_z | \psi_i^\alpha \rangle + \langle \psi_i^\beta | \sigma_z | \psi_i^\beta \rangle \\ &= \langle \psi_i^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle - \langle \psi_i^\beta | \psi_i^\beta \rangle \\ &= \langle \psi_i^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle - \langle \psi_i^\beta | \psi_i^\beta \rangle \end{aligned} \quad (2.7.13)$$

so lässt sich folglich die Spindichte innerhalb der kollinearen Näherung definieren als:

$$v(\mathbf{r}) = m_z(\mathbf{r}) = \sum_i^n \Psi_i^* \sigma_z \Psi_i = \sum_i^n [\psi_i^{*\alpha} \psi_i^\alpha - \psi_i^{*\beta} \psi_i^\beta] \quad (2.7.14)$$

Eine Besonderheit bei der Verwendung der kollinearen Näherung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ist die Tatsache, dass die Gesamtenergie des Moleküls abhängig von der Orientierung im Raum ist<sup>[58]</sup>; ein Umstand, der im Rahmen dieser Arbeit bei der Berechnung des ZFS ausgenutzt wird:

Unter Verwendung der kollinearen Näherung werden insgesamt sechs zweikomponentige **dscf**-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Spins jeweils in eine der (kartesischen) Raumrichtungen (x, y, z, xy, xz und yz) ausgerichtet und durch ein Pseudomagnetfeld, welches nur auf den Spin wirkt, in dieser Position gehalten werden. Auf diese auskonvergierten Rechnungen folgen anschließend die Durchläufe mit dem **tcnp2**-Programm; die so erhaltenen MP2-Energien sind abhängig von der jeweiligen Spinorientierung.

Nun definiert man den MAE-Tensor **M**, indem man im ersten Schritt die Energie der jeweiligen Orientierung mit dem entsprechenden Element des Tensors gleichsetzt:  $M_{xx} = E(x)$ ,  $M_{zy} = M_{yz} = E(yz)$  usw.

Wurde der **M**-Tensor vollständig aufgestellt, wird er im nächsten Schritt spurlos, indem von sämtlichen Elementen der Wert  $\frac{(M_{xx} + M_{yy} + M_{zz})}{3}$  abgezogen wird.

Für die nächste Operation muss man bedenken, dass die Energie als Funktion der

Orientierung  $\vec{n}$  definiert ist als<sup>[87]</sup>:

$$E(\vec{n}) = \vec{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{n} \quad (2.7.15)$$

In x-Richtung gilt, dass  $\vec{n} = (1,0,0)$  und somit

$$\begin{aligned} E(x) = \vec{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{n} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{xz} \\ M_{yx} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{zy} & M_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{xx} \\ M_{yx} \\ M_{zx} \end{pmatrix} \\ &= M_{xx} \end{aligned} \quad (2.7.16)$$

In xy-Richtung hingegen hat man  $\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1,1,0)$ ; folglich ist

$$\begin{aligned} E(xy) = \vec{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{n} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{xz} \\ M_{yx} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{zy} & M_{zz} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{xx} + M_{xy} \\ M_{yx} + M_{yy} \\ M_{zx} + M_{zy} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} (M_{xx} + M_{yy} + M_{xy} + M_{yx}) \end{aligned} \quad (2.7.17)$$

Bedenkt man, dass  $M_{xy} = M_{yx}$ , ist der Ausdruck für die Energie in xy-Richtung

$$E(xy) = M_{xy} + \frac{1}{2} (E(x) + E(y)) \quad (2.7.18)$$

woraus unmittelbar folgt

$$M_{xy} = E(xy) - \frac{1}{2} (E(x) + E(y)) \quad (2.7.19)$$

Während es also direkt möglich ist, die Diagonalelemente des **M**-Tensors mit der Energie in der entsprechenden Richtung gleichzusetzen, ist es für die Außerdiagonalelemente wie oben gezeigt zwingend nötig, zusätzlich die halbe Summe der entsprechenden Diagonalenergien abzuziehen.

Mit  $E'(mn) = E(mn) - \frac{1}{3} (E(x) + E(y) + E(z))$  (wobei  $m,n \in \{x,y,z\}$ ) ergibt sich

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} E'(x) & E'(xy) - \frac{1}{2}(E'(x) + E'(y)) & E'(xz) - \frac{1}{2}(E'(x) + E'(z)) \\ E'(xy) - \frac{1}{2}(E'(x) + E'(y)) & E'(y) & E'(yz) - \frac{1}{2}(E'(y) + E'(z)) \\ E'(xz) - \frac{1}{2}(E'(x) + E'(z)) & E'(yz) - \frac{1}{2}(E'(y) + E'(z)) & E'(z) \end{pmatrix} \quad (2.7.20)$$

Dieser Tensor muss nun im nächsten Schritt diagonalisiert werden und die so erhaltenen Eigenwerte ihrem Betrag nach geordnet werden:

$$|\text{Eigenwert}(1)| \geq |\text{Eigenwert}(2)| \geq |\text{Eigenwert}(3)|$$

In Anlehnung an den axialen und rhombischen ZFS-Parameter definiert man nun den axialen und rhombischen MAE-Parameter wie folgt:

$$M_{axial} = \frac{3}{2} \text{Eigenwert}(1), \quad M_{rhombisch} = \frac{1}{2} (\text{Eigenwert}(2) - \text{Eigenwert}(3)) \quad (2.7.21)$$

Es konnte gezeigt werden<sup>[88]</sup>, dass bei Verwendung des ZFS-Hamiltonoperators die Energie als Funktion der Spinorientierung  $\vec{n}$  gegeben ist als:

$$E(\vec{n}) = S(S - \frac{1}{2}) \vec{n} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{n} \quad (2.7.22)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2.7.15) zeigt, dass sich der axiale und rhombische ZFS-Parameter aus den entsprechenden MAE-Größen berechnen lassen, indem man letztere durch den Faktor  $S(S - \frac{1}{2})$  teilt:

$$D = \frac{M_{axial}}{S(S - \frac{1}{2})}, \quad E = \frac{M_{rhombisch}}{S(S - \frac{1}{2})} \quad (2.7.23)$$

Somit ist es möglich, aus den sechs vorhergehenden Rechnungen die ZFS-Parameter  $D$  und  $E$  unter Berücksichtigung der erhaltenen MP2-Energien zu extrahieren.

## 2.8 Paralleles Rechnen

### 2.8.1 Parallelisierung

Eines der Hauptprobleme, denen sich die theoretische Chemie gegenüberstellt, ist die Rechenzeit der verwendeten Methoden. Um gesicherte Aussagen treffen zu können braucht es u.a. eine große Anzahl an Basisfunktionen. Bedenkt man aber, dass z.B. einkomponentiges MP2 formal mit  $N_{BF}^5$  skaliert, so sieht man, dass eine Verdopplung des Basissatzes zu einer 32-fach höheren Rechenzeit führt. Um dieses Problem in den Griff zu bekommen bieten sich zwei Auswege an:

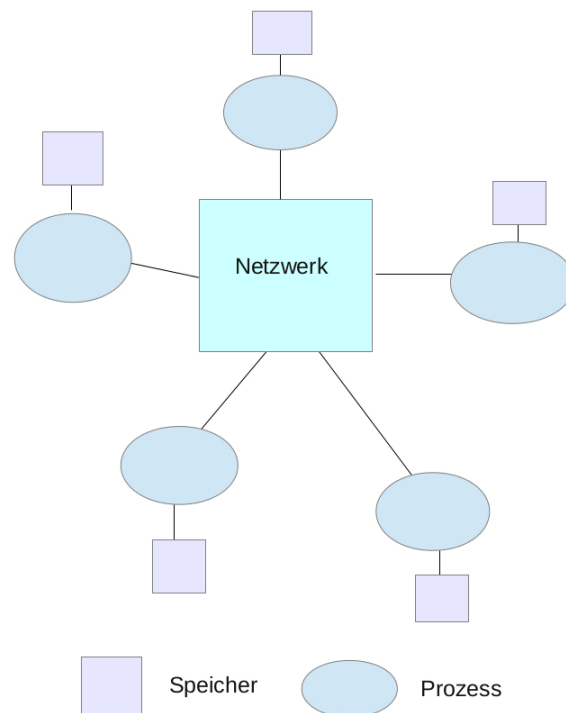
1. Die Verwendung von Rechnern mit einem sehr schnellen Prozessor. Diese sind allerdings nicht nur sehr teuer, sie stoßen sehr schnell auch an technische Grenzen der Machbarkeit.
2. Die Parallelisierung, bei der – bildlich gesprochen – mehrere Einzelrechner zusammengeschlossen werden, um im Verbund arbeiten zu können. Hierbei muss allerdings bereits im Programm festgelegt werden, wie die Arbeitsteilung zwischen den verschiedenen Rechnern auszusehen hat, d.h. welcher Prozessor welchen Arbeitsschritt übernimmt und wie die Daten anschließend zusammengeführt werden. Hierfür gibt es mehrere Ansätze, von denen nun die zwei in dieser Arbeit verwendeten Schemata (MPI und OMP) vorgestellt werden sollen.

### 2.8.2 MPI

MPI („Message-Passing Interface“) ist eine Bibliothek, die den Aufruf und die Funktionalität der entsprechenden Subroutinen aus einem FORTRAN Programm steuert. Es ist dabei keine spezielle Implementierung, sondern vielmehr eine Spezifikation, die mittlerweile auf allen Rechnern der gängigen PC-Anbieter existiert.

MPI selbst ist ein Beispiel für ein so genanntes „message-passing model“, in dem die parallel arbeitenden Prozesse keinen gemeinsamen, sondern nur lokalen („privaten“) Speicher besitzen, dafür aber mit den anderen Operationen durch Senden und Empfangen von Nachrichten kommunizieren können. Eine Besonderheit stellt hierbei der Umstand dar, dass zur Datenübertragung zwischen den lokalen Speichern zweier Operationen beide Prozesse den entsprechenden Befehl ausführen müssen.





**Abb. 2.5:** Schemenhafte Darstellung einer MPI-Parallelisierung (nach<sup>[95]</sup>)

Das Kommunikationsnetzwerk ist dabei nicht Teil der Spezifikation, sondern unterscheidet sich je nach Computerhersteller in Aufbau und Funktion.

Im Prinzip arbeitet eine MPI-Parallelisierung dementsprechend wie folgt: Nach Initialisierung der gewünschten Zahl von Unterprozessen arbeiten diese völlig unabhängig voneinander; jede Operation hat dabei nur Zugriff auf ihren Speicher und somit nur auf ihre Daten, sofern kein expliziter Datentransfer von Sender und Empfänger angefordert wird. Nach Durchführung der gewünschten Berechnung ist es zwingend erforderlich, die Daten der einzelnen Unterprozesse vor Beendigung zentral auf der ersten Operation (dem so genannten „Master“) zu sammeln, da ansonsten nach Terminierung der restlichen Prozesse nur die Daten im lokalen Speicher des Masters zur Verfügung stünden.

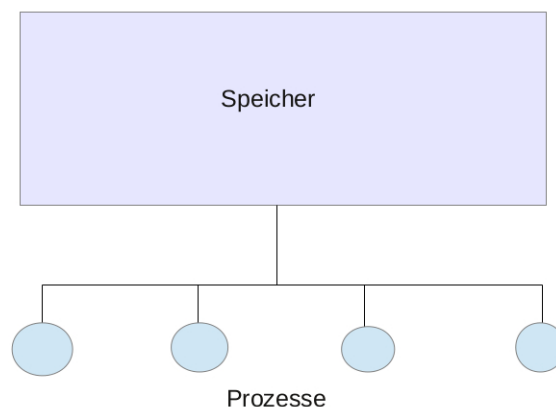
Der Vorteil einer MPI-Parallelisierung ist der Umstand, dass die maximal mögliche Anzahl von verwendeten Prozessen nicht durch die vorhandene Hardware begrenzt ist, da die einzelnen Operationen keinen gemeinsamen physischen Speicher aufweisen müssen. Desweiteren können, durch die Verteilung des gesamten Datenvolumens auf die einzelnen lokalen Speicher, auch Systeme berechnet werden, deren gesamte Datenfülle zu groß für einen einzelnen lokalen Speicher wäre; ein Umstand, der in dieser

Arbeit explizit ausgenutzt werden wird.

Die Nachteile dieser Art der Parallelisierung ist zum einen die Tatsache, dass ein bestehendes Programm zumeist deutlich umgeschrieben werden muss, da **MPI**-Programme relativ aufwändig zu programmieren sind. Zusätzlich muss für jeden Prozess manuell festgelegt werden, welche Arbeit diese Operation durchzuführen hat. Zuletzt gilt es zu bedenken, dass durch die notwendige Kommunikation über ein externes Netzwerk die benötigte Rechenzeit – je nach Netzwerkgeschwindigkeit – deutlich ansteigen kann.

### 2.8.3 OMP

Ein Vertreter von „shared memory“ Parallelisierungen ist **OMP** (auch **OpenMP**, „Open Multi-Processing“); bei diesem Verfahren hat jeder Prozess Zugriff auf den gemeinsam geteilten Hauptspeicher. Privater Speicher – wie im Falle von **MPI** – existiert nicht; folglich ändert der Schreibbefehl einer Operation den Wert der zugegriffenen (öffentlichen) Variable nicht nur für sich selbst, sondern auch für alle weiteren Unterprozesse.



**Abb. 2.6:** Schemenhafte Darstellung einer **OMP**-Parallelisierung (nach<sup>[95]</sup>)

Im Unterschied zu **MPI** beruht die Anwendung von **OMP** nicht auf dem Aufruf entsprechender Subroutinen; die **OMP**-Befehle sind Anweisungen, die von einem entsprechenden **OMP**-Kompiler verstanden werden (andere Kompiler interpretieren diese Stellen als Kommentarzeile, so dass ein solches Programm auch auf diesen nicht-parallel übersetzt werden kann). Weiterhin wird bei dieser Methode vom Programmierer nur vorgegeben, welche Stellen parallel verarbeitet werden sollen, die genaue Zuteilung der Aufgaben auf die einzelnen Unterprozesse geschieht durch den Kompiler; eine manuelle Zuordnung ist nicht nötig. Daher können bestehende Programme im Regelfall relativ

unkompliziert derart parallelisiert werden. Ein weiterer Vorteil ist der Umstand, dass – durch den gemeinsamen Speicher – die Notwendigkeit einer Kommunikation über ein externes Netzwerk entfällt, wodurch OMP-parallele Programme sehr schnell Daten austauschen können.

Der Nachteil dieser Methode ist der Umstand, dass die einzelnen Operationen einen gemeinsamen physischen Speicher aufweisen müssen und somit sehr stark von der vorhandenen Hardware beschränkt sind; dies reduziert die Anzahl an verwendbaren Unterprozessen deutlich. Weiterhin führt es zu Problemen, wenn mehrere Operationen gleichzeitig auf die selbe Speicherzelle schreiben wollen; der Programmierer muss an diesen Stellen dafür sorgen, dass nur ein Prozess gleichzeitig auf solche Variablen schreiben darf. Zuletzt muss manuell festgelegt werden, welche Parameter „privat“ sind, d.h. für jeden Unterprozess einen individuellen Wert besitzen (im Gegensatz zu „globalen“ Daten, die für jede Operation den selben Wert haben).

## 3 Das `tcmp2`-Programm

### 3.1 Überblick

Die Zielsetzung der Doktorarbeit lautete, das in meiner Diplomarbeit entwickelte `tcmp2`-Programm (two-component Møller-Plesset second order)<sup>[1]</sup> so weiterzuentwickeln, dass sich auch große Moleküle, die bisher durch den zu hohen Speicherbedarf nicht abgehandelt werden konnten, berechnen lassen. Zusätzlich sollte darauf geachtet werden, dass die dafür benötigten Rechenzeiten in einem annehmbaren Maß liegen. Wie auch die Ursprungsversion ist das Programm in FORTRAN 90 geschrieben.

Die prinzipiellen Schritte, die im Code dabei abgehandelt werden müssen, unterscheiden sich nicht von den Aufgaben der ursprünglichen Version: Zuerst müssen die Resultate der vorhergehenden HF Rechnung (Orbitale, HF Energie, Basissätze, Besetzungszahlen, Orbitalenergien) eingelesen werden. Da die Integralsubroutinen des TURBOMOLE-Programmes mit kartesischen Basisfunktionen rechnen, müssen die eingelesenen MO-Koeffizienten anschließend von der sphärischen in die kartesische Form transformiert werden. Sobald dies geschehen ist, können die Zweielektronenintegrale über die Basisfunktionen berechnet werden. Diese müssen anschließend von der Atomorbitalbasis (AO-Basis) in die Molekülorbitalbasis (MO-Basis) transformiert werden. Danach wird mit den in die neue Basis überführten Integralen die MP2 Energie berechnet.

Die wesentlichen Teile des `tcmp2`-Programmes sind die `cato`-Subroutine, die die Transformation der MO Koeffizienten in kartesische Basisfunktionen durchführt, und vor allem die `tcener`-Subroutine, die für die Basistransformation der Integrale - das „Herzstück“ des Codes - sowie die Berechnung der MP2 Energie zuständig ist. Diese drei „Bausteine“ (`tcmp2`, `cato` und `tcener`) des Programmcodes sollen im Folgenden schematisch vorgestellt werden, um anschließend auf entscheidende Details der verschiedenen Parallelisierungsversionen hinzuweisen.

Aktuell existieren zwei verschiedene Versionen des Programmes: Eine rein OMP-parallelisierte Version und eine MPI/OMP-Hybridparallelisierung (die – im Bedarfsfall – auch mit nur

einem MPI-Prozess aufgerufen werden kann). Da die reine OMP-Variante eher ein Nebenprodukt darstellt wird sie nur am Rande behandelt; sie ist deutlich einfacher aufgebaut und dient daher als Testversion zur Generierung von Referenzresultaten. Es wurde bewusst entschieden, diese beiden Varianten nicht in ein Programm einzubauen, da dies zu einem sehr länglichen, schwer zu überschauendem Code mit vielen Fallunterscheidungen geführt hätte. Um eine spätere Pflege und (unabhängige) Weiterentwicklung zu vereinfachen sind die Versionen daher getrennt in verschiedenen (Unter-)Programmen lokalisiert.

## 3.2 Programmaufbau

### 3.2.1 Das `tcmp2`-Hauptprogramm

Die grundlegende Struktur des `tcmp2`-Programmes soll kurz vorgestellt werden:

- Verarbeite allgemeine Daten: Koordinaten, Basissatz, Besetzungszahlen, zweikomponentige Orbitale usw.
- Transformiere Basisfunktionen in kartesische Basis (Subroutine `cato`)
- Lese HF Energie aus dem `control`-File aus
- Lese ein, wie viele Elektronen korreliert werden sollen
- Transformiere Integrale und berechne die MP2 Energie (Subroutine `tcener`)
- Gebe die berechnete Energie aus

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aufgaben des Hauptprogrammes eher organisatorischer Art sind; die eigentliche Berechnung der MP2 Energie findet ausschließlich in der `tcener`-Subroutine statt. Daher kann `tcmp2` auf die vorhandene „Infrastruktur“ des Programmpaketes zurückgreifen und die bereits vorhandenen Subroutinen zum Einlesen der benötigten Größen verwenden.

Im MPI-Jargon wird ein einzelner (beliebiger) Prozess als so genannter „Master“ tituliert, während man den Rest als „Slaves“ bezeichnet. Der einzige Unterschied zwischen OMP- und Hybridvariante besteht in der Tatsache, dass in der MPI-Version die entsprechenden MPI-Routinen aufgerufen werden und der Masterprozess benötigte Parameter (wie z.B. die Anzahl der Basisfunktionen) an die Slaves sendet.

### 3.2.2 Die cato-Subroutine

In quantenchemischen Programmen werden Orbitale  $\phi$  als Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt:

$$\phi_p = \sum_{\mu=1}^{N_S} C'_{\mu p} S_{\mu} = \sum_{\varsigma=1}^{N_K} C_{\varsigma p} \chi_{\varsigma} \quad (3.2.1)$$

Hierbei steht  $S$  für sphärische Basisfunktionen (von denen es  $N_S$ -Stück gibt),  $\chi$  für kartesische ( $N_K$ -Stück). Im Allgemeinen gilt dabei, dass  $N_S < N_K$ . Die  $C$  bzw.  $C'$  sind die entsprechenden MO Koeffizienten.

Die sphärischen Basisfunktionen sind dabei als Linearkombinationen der kartesischen bekannt: Aus Gl. (3.2.1) ist ersichtlich, dass für die sphärischen Basisfunktionen gelten muss:

$$S_{\mu} = \sum_{\varsigma=1}^{N_K} W_{\varsigma \mu} \chi_{\varsigma} \quad (3.2.2)$$

$\mathbf{W}$  kennzeichnet hier eine Transformationsmatrix. Setzt man dies nun erneut in Gl. (3.2.1) ein, so erhalten wir den Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \phi_p &= \sum_{\mu=1}^{N_S} C'_{\mu p} \left( \sum_{\varsigma=1}^{N_K} W_{\varsigma \mu} \chi_{\varsigma} \right) \\ &= \sum_{\varsigma=1}^{N_K} \left( \sum_{\mu=1}^{N_S} C'_{\mu p} W_{\varsigma \mu} \right) \chi_{\varsigma} \\ &= \sum_{\varsigma=1}^{N_K} C_{\varsigma p} \chi_{\varsigma} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Somit ist gezeigt, dass man wie folgt zu den kartesischen Koeffizienten rücktransformieren kann:

$$C_{\varsigma p} = \sum_{\mu}^{N_S} W_{\varsigma \mu} C'_{\mu p} = (\mathbf{W} \cdot \mathbf{C}')_{\varsigma p} \quad (3.2.4)$$

Da es sowohl in sphärischer als auch in kartesischer Darstellung eine s- bzw. drei p-Funktionen gibt, ist die Transformationsmatrix für diese Funktionen gerade die Einheitsmatrix; dies ist bei d- oder höheren Funktionen nicht mehr der Fall. Für

d-Funktionen z.B. sähe die Matrix wie folgt aus:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -a & 0 & 0 & b & 0 \\ -a & 0 & 0 & -b & 0 \\ 2a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2.5)$$

$a$  und  $b$  sind hierbei Normierungsfaktoren.

Die Subroutine `cato`, die für die Transformation der MO-Koeffizienten in die kartesische Basis zuständig ist, führt daher nur zwei wesentliche Befehle aus: Erstens die Konstruktion der (im zweikomponentigem Fall) blockdiagonalen Transformationsmatrix  $\mathbf{W}$  mit:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} w & 0 \\ 0 & w \end{pmatrix} \quad (3.2.6)$$

Zweitens die Matrixmultiplikation mit der Koeffizientenmatrix gemäß Gl. (3.2.4):

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C^{\alpha,R} & C^{\alpha,I} \\ C^{\beta,R} & C^{\beta,I} \end{pmatrix} \quad (3.2.7)$$

$$\mathbf{W} \cdot \mathbf{C}' = \mathbf{C} \quad (3.2.8)$$

Hierbei ist  $\mathbf{C}'$  die Matrix der spärlichen Koeffizienten,  $R$  kennzeichnet den Real- und  $I$  den Imaginärteil; es gilt:

$$\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} C'^{\alpha,R} & C'^{\alpha,I} \\ C'^{\beta,R} & C'^{\beta,I} \end{pmatrix} \quad (3.2.9)$$

Zugegebenermaßen ist dieses Vorgehen suboptimal, da die meisten Einträge der Transformationsmatrix null sind und die Subroutine daher viele „überflüssige“ Multiplikationen durchführt; weil diese Rechenschritte aber rechenzeittechnisch überhaupt nicht ins Gewicht fallen wurden an dieser Stelle keine weiteren Veränderungen vorgenommen.

### 3.2.3 Die tcener-Subroutine

Die **tcener**-Subroutine ist das „Herzstück“ des **tcmp2**-Programmes; die entscheidendsten und zeitlich anspruchsvollsten Rechenschritte (die Transformation der Integrale) finden hier statt. In diesem Abschnitt sollen nur die prinzipiellen Schritte dargestellt werden, die beide Versionen der Subroutine abzuhandeln haben. Details der jeweiligen Implementierungen werden in gesonderten Abschnitten besprochen.

Eine direkte Transformation der Basisfunktionen  $\chi$  in die Molekülorbitale  $\phi$  könnte wie folgt erreicht werden:

$$U_{iajb} = (\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\rho j}^* C_{\sigma b} (\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma}) \quad (3.2.10)$$

Dies wäre jedoch rechentechnisch ein Schritt proportional zu  $N_{BF}^8$  ( $N_{BF}$  sei die Anzahl der Basisfunktionen).

Führt man die Transformationen hingegen einzeln aus, so skalieren alle Schritten höchstens proportional zu  $N_{BF}^5$ :

$$V_{i\nu\rho\sigma} = (\phi_i \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}^* (\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma}) \quad (3.2.11)$$

Um nicht sämtliche  $\mu\nu$ - (bzw.  $\rho\sigma$ -)Paare berechnen zu müssen wird zusätzlich das *Schwartz-Prescreening*<sup>[109,110]</sup> angewendet, um vorab diejenigen Pärchen aussortieren zu können, deren Einfluss auf die Gesamtenergie unbedeutend ist. Dabei nutzt man aus, dass

$$|(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma})| \leq \sqrt{|(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \chi_{\nu})|} \sqrt{|(\chi_{\rho} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma})|} \quad (3.2.12)$$

Definiert man nun  $C_1$  als den maximalen Koeffizient der besetzten ( $C_1 = \text{Max } |C_{\mu i}|$ ),  $C_2$  als den größten Koeffizient der unbesetzten Orbitale und  $Q_{\mu\nu}$  als  $\sqrt{|(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \chi_{\nu})|}$ , so erhält man

$$\begin{aligned} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\rho j}^* C_{\sigma b} |(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma})| &\leq C_1^2 C_2^2 |(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\rho} \chi_{\sigma})| \\ &\leq C_1^2 C_2^2 Q_{\mu\nu} Q_{\rho\sigma} \\ &\leq C_1^2 C_2^2 Q_{\mu\nu} Q^{max} \\ &\leq C_1^2 C_2^2 Q^{max} Q_{\rho\sigma} \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

$Q^{max}$  bezeichnet dabei das größte auftretende Q-Element ( $Q^{max} = \text{Max } |Q_{\mu\nu}|$ ). Für viele Paare  $\mu$  und  $\nu$  (analog  $\rho\sigma$ ) liegt der so berechnete Zahlenwert unterhalb einer



zuvor definierten Schranke, so dass das entsprechende Integral nicht berechnet werden muss. Das zugehörige Basisfunktionspaar kann folglich übersprungen werden. Vor allem bei großen Molekülen, in denen die (atomzentrierten) Basisfunktionen weit auseinander liegen und somit nur einen geringen Überlapp besitzen lässt sich dadurch sehr viel Rechenzeit einsparen.

Beim vorliegenden Algorithmus zur Transformation der Integrale handelt es sich um einen so genannten **integralgetrieben** Algorithmus; dies bedeutet, dass jedes Integral  $(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma)$  genau einmal berechnet wird und im Anschluss direkt alle Terme verarbeitet werden, in denen das Integral vorkommt. Dadurch verringert sich die Dimension der zu speichernden Matrizen. Da wir für die MP2 Formeln Integrale der Form  $(\phi_a\phi_i|\phi_b\phi_j)$  benötigen und die Anzahl der unbesetzten Orbitale (Virt) in quantenchemischen Rechnungen meist höher ist als die Anzahl der besetzten Orbitale (Occ), erscheint es auf den ersten Blick sinnvoll, nach dem ersten den dritten Index zu transformieren, um theoretisch nur Integrale der Dimension  $[\text{Occ} \cdot N_{BF} \cdot \text{Occ} \cdot N_{BF}]$  statt  $[\text{Occ} \cdot \text{Virt} \cdot N_{BF} \cdot N_{BF}]$  zwischenspeichern zu müssen. Da wir allerdings die zuvor aus sortierten  $\mu\nu$ -Paare überspringen wollen ist es zielführender, der Reihe nach zu transformieren:

$$(\phi_i\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) = \sum_\mu C_{\mu i}^* (\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) \quad (3.2.14)$$

$$(\phi_i\phi_a|\chi_\rho\chi_\sigma) = \sum_\nu C_{\nu a} (\phi_i\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) \quad (3.2.15)$$

$$(\phi_i\phi_a|\phi_j\chi_\sigma) = \sum_\rho C_{\rho j}^* (\phi_i\phi_a|\chi_\rho\chi_\sigma) \quad (3.2.16)$$

$$(\phi_i\phi_a|\phi_j\phi_b) = \sum_\sigma C_{\sigma b} (\phi_i\phi_a|\phi_j\chi_\sigma) \quad (3.2.17)$$

Für die Transformation nach Gl. (3.2.14) sind  $\text{Occ} \cdot N_{BF}^4$  Rechenschritte nötig, für Gl. (3.2.15) sind es noch  $\text{Virt} \cdot \text{Occ} \cdot N_{BF}^3$  Schritte, bei Gl. (3.2.16) immerhin  $\text{Occ}^2 \cdot \text{Virt} \cdot N_{BF}^2$  und bei Gl. (3.2.17) schließlich nur noch  $\text{Occ}^2 \cdot \text{Virt}^2 \cdot N_{BF}$  Rechenschritte. Der Hintergedanke hierbei ist, dass man im Rahmen des oben erläuterten Prescreenings ausnutzen will, dass die Basisfunktionen an den Atomen lokalisiert sind und somit das zugehörige Integral nur dann einen entscheidenden Beitrag liefert, wenn die Basisfunktionen  $\chi_\rho$  und  $\chi_\sigma$  auf Atomen in räumlicher Nähe lokalisiert sind:

$$(\phi_i\phi_a|\chi_\rho\chi_\sigma) = \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu i}^* C_{\nu a} (\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) \quad (3.2.18)$$

Weiterhin haben wir im zweikomponentigen Fall zu berücksichtigen, dass unsere Basisfunktionen reine  $\alpha$  oder  $\beta$  Funktionen sind; theoretisch existieren folglich sechzehn verschiedene Zweielektronenintegrale, von denen aber nur vier gemäß der Spinintegration ungleich null sind und den gleichen Zahlenwert haben:

$$(\chi_\mu^\alpha \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha) \quad (3.2.19)$$

$$(\chi_\mu^\alpha \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta) \quad (3.2.20)$$

$$(\chi_\mu^\beta \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta) \quad (3.2.21)$$

$$(\chi_\mu^\beta \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha) \quad (3.2.22)$$

Die erste Transformation liefert uns Integrale der Art

$$(\phi_i \chi_\nu^\tau | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^{\tau'}) \quad (3.2.23)$$

wobei  $\tau$  und  $\tau'$  für  $\alpha$  oder  $\beta$  Spin stehen. Da unsere Molekülorbitale  $\phi_i$  Linearkombinationen von  $\alpha$  und  $\beta$  Spin Basisfunktionen sind, können wir – anders als im UHF Fall – keine Unterscheidung von  $\alpha$  und  $\beta$  Funktionen treffen. Wichtig ist zu bemerken, dass die  $\tau'$  Funktionen einen anderen Spinzustand als die  $\tau$  Funktionen haben dürfen. Für den Integralwert selbst ist der  $\tau'$  Spin jedoch ohne Bedeutung. Bedenkt man nun noch, dass die eigentlichen Basisfunktionen rein reell sind, so ergibt sich für die erste Transformation mit dieser Prämisse:

$$(\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho \chi_\sigma)^R = \sum_\mu C_{\mu i}^{\alpha, R} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) \quad (3.2.24)$$

$$(\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho \chi_\sigma)^I = - \sum_\mu C_{\mu i}^{\alpha, I} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) \quad (3.2.25)$$

$$(\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho \chi_\sigma)^R = \sum_\mu C_{\mu i}^{\beta, R} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) \quad (3.2.26)$$

$$(\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho \chi_\sigma)^I = - \sum_\mu C_{\mu i}^{\beta, I} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) \quad (3.2.27)$$

Die negativen Vorzeichen sind eine Folge der komplexen Konjugation gemäß Gl. (3.2.14) und Gl. (3.2.16). Da für  $\phi_i$  gilt

$$\phi_i = (C_{\mu i}^{\alpha R} + i C_{\mu i}^{\alpha I}) \chi_\mu^\alpha + (C_{\mu i}^{\beta R} + i C_{\mu i}^{\beta I}) \chi_\mu^\beta \quad (3.2.28)$$

brauchen wir für die Transformation nur die  $C_{\mu i}^\alpha$  oder  $C_{\mu i}^\beta$ , da z.B.

$$\begin{aligned} (\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau) &= \sum_\mu C_{\mu i}^\alpha (\chi_\mu^\alpha \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau) + \sum_\mu C_{\mu i}^\beta (\chi_\mu^\beta \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau) \\ &= \sum_\mu C_{\mu i}^\alpha (\chi_\mu^\alpha \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau) + 0 \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

Es ist des Weiteren bei der Berechnung der Integrale wichtig zu wissen, dass es bis zu acht Integrale mit dem gleichen Zahlenwert geben kann, sofern die Basisfunktionen reell sind:

$$\begin{aligned} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) &= (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\rho) = (\chi_\nu \chi_\mu | \chi_\rho \chi_\sigma) = (\chi_\nu \chi_\mu | \chi_\sigma \chi_\rho) = \\ (\chi_\rho \chi_\sigma | \chi_\mu \chi_\nu) &= (\chi_\sigma \chi_\rho | \chi_\mu \chi_\nu) = (\chi_\rho \chi_\sigma | \chi_\nu \chi_\mu) = (\chi_\sigma \chi_\rho | \chi_\nu \chi_\mu) \end{aligned} \quad (3.2.30)$$

Unter Nutzung der Koeffizienten  $C^{\alpha,R}$ ,  $C^{\alpha,I}$ ,  $C^{\beta,R}$  und  $C^{\beta,I}$  tauchen bei der zweiten Transformation nur zwei Arten von Integralen auf:

$$(\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R, i(\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I \quad (3.2.31)$$

Die Transformationen im Einzelnen sind:

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R &= \sum_\nu C_{\nu a}^{\alpha,R} (\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\beta,R} (\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\alpha,I} (\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\beta,I} (\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I \end{aligned} \quad (3.2.32)$$

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I &= \sum_\nu C_{\nu a}^{\alpha,I} (\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\beta,I} (\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^R \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\alpha,R} (\phi_i \chi_\nu^\alpha | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I \\ &\quad + \sum_\nu C_{\nu a}^{\beta,R} (\phi_i \chi_\nu^\beta | \chi_\rho^\tau \chi_\sigma^\tau)^I \end{aligned} \quad (3.2.33)$$

Nach der dritten Transformation existieren bei reeller Arithmetik wiederum vier verschiedene Integraltypen:

$$(\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^R, i(\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^I, (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^R, i(\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^I \quad (3.2.34)$$

Die dabei auftauchenden Transformationen sind:

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^R &= \sum_\rho C_{\rho j}^{\alpha, R} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha)^R \\ &\quad + \sum_\rho C_{\rho j}^{\alpha, I} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha)^I \end{aligned} \quad (3.2.35)$$

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^I &= - \sum_\rho C_{\rho j}^{\alpha, I} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha)^R \\ &\quad + \sum_\rho C_{\rho j}^{\alpha, R} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\alpha \chi_\sigma^\alpha)^I \end{aligned} \quad (3.2.36)$$

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^R &= \sum_\rho C_{\rho j}^{\beta, R} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta)^R \\ &\quad + \sum_\rho C_{\rho j}^{\beta, I} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta)^I \end{aligned} \quad (3.2.37)$$

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^I &= - \sum_\rho C_{\rho j}^{\beta, I} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta)^R \\ &\quad + \sum_\rho C_{\rho j}^{\beta, R} (\phi_i \phi_a | \chi_\rho^\beta \chi_\sigma^\beta)^I \end{aligned} \quad (3.2.38)$$

Das Ergebnis der letzten Transformation kann wieder in zwei Integraltypen unterteilt werden:

$$(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^R, i(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^I \quad (3.2.39)$$

Genau wie in den vorherigen Fällen entsprechen die Transformationsformeln gerade

$$\begin{aligned} (\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^R &= \sum_\sigma C_{\sigma b}^{\alpha, R} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^R \\ &\quad + \sum_\sigma C_{\sigma b}^{\beta, R} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^R \\ &\quad - \sum_\sigma C_{\sigma b}^{\alpha, I} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\alpha)^I \\ &\quad - \sum_\sigma C_{\sigma b}^{\beta, I} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_\sigma^\beta)^I \end{aligned} \quad (3.2.40)$$

$$\begin{aligned}
(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^I &= \sum_{\sigma} C_{\sigma b}^{\alpha, I} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_{\sigma}^{\alpha})^R \\
&+ \sum_{\sigma} C_{\sigma b}^{\beta, I} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_{\sigma}^{\beta})^R \\
&+ \sum_{\sigma} C_{\sigma b}^{\alpha, R} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_{\sigma}^{\alpha})^I \\
&+ \sum_{\sigma} C_{\sigma b}^{\beta, R} (\phi_i \phi_a | \phi_j \chi_{\sigma}^{\beta})^I
\end{aligned} \tag{3.2.41}$$

Nachdem nun die vollständig transformierten Zweielektronenintegrale vorliegen, ist es möglich, die Korrelationsenergie zu berechnen. Auf zweikomponentigem Niveau lässt sie sich beschreiben durch die Formel

$$E_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^2|}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{3.2.42}$$

mit

$$|(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)|^2 = ((\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^R)^2 + ((\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^I)^2 \tag{3.2.43}$$

und

$$(\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^{\kappa} = (\phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b)^{\kappa} - (\phi_i \phi_b | \phi_j \phi_a)^{\kappa} \tag{3.2.44}$$

$\varepsilon_p$  ist dabei die Orbitalenergie des Orbitals Nr.  $p$ , während  $\kappa$  wahlweise für den Real- oder Imaginärteil stehen kann.

### 3.2.4 Die OMP Version

Die reine OMP Variante des `tcnp2`-Programmes stellt eher ein Nebenprodukt dieser Arbeit dar. Da sie aber – aus Gründen, die bei der Hybridvariante noch näher erläutert werden – für kleine Moleküle, bei denen der Speicher eines einzigen Computerclusters ausreicht, Vorzüge bezüglich der benötigten Rechenzeit besitzt soll sie hier kurz vorgestellt werden:

Überprüfe auf Kramerspaare

Schleife icount

! Läuft vom ersten zu korrelierenden Orbital bis zum letzten besetzten

! Schrittweite ist dabei eins (Standardfall) oder zwei (Kramersentartung)

! 1. Transformation

Starte OMP-Parallelisierung und definiere öffentliche/private Variablen

! Schleifen über alle shells

Schleife über ishell

    Schleife über jshell

    Überprüfe, ob entsprechendes Shellpärchen schon abgehandelt wird

    ! Falls ja: Springe zum nächsten Paar

    Schleife über kshell

        Schleife über lshell

        Berechne Zweielektronenintegrale

        ! Schleifen über shell-Entartung (gibt Basisfunktionen)

        Schleife ient

            Schleife jent

                Schleife kent

                    Schleife lent

            Berechne erste Transformation und speichere Ergebnis auf Matrix "Zmat"

                Ende lent

            Ende kent

        Ende jent

    Ende ient

    Ende lshell

    Ende kshell

    Ende jshell

Ende ishell

Beende OMP-Parallelisierung

```
! 2. Transformation
```

```
Kopiere Abschnitte der Zmat auf Zwischenspeicher
```

```
Berechne 2. Transformation via BLAS-Routinen und speichere erneut auf Zmat
```

```
! 3. Transformation
```

```
Schleife 1
```

```
! Läuft von eins bis Anzahl der Basisfunktionen
```

```
Extrahiere Dreiecksmatrix Zmat auf Zwischenspeicher
```

```
Berechne 3. Transformation via BLAS-Routinen und speichere auf Matrix "Xmat"
```

```
Ende Schleife 1
```

```
! 4. Transformation
```

```
Berechne 4. Transformation via BLAS-Routinen und speichere auf Matrix "Wmat"
```

```
! Letzer Schritt
```

```
Berechne Korrelationsenergie für aktuelles Orbital
```

```
Ende icount
```

Zuerst überprüft das Programm, ob vom Anwender die Verwendung von Kramerspaaren angeordnet wurde; falls diese angefordert wurde wird des Weiteren kontrolliert, ob Kramerspaare in diesem Fall tatsächlich Sinn machen. Die äußerste Schleife `icount` läuft dann über alle zu korrelierenden besetzten Orbitale. Damit wird sichergestellt, dass nur die restlichen drei Indizes gespeichert werden müssen. Die Schleifen `ishell`, `jshell`, `kshell` und `lshell` laufen über die `shells` von Basisfunktionen. In diesen Schleifen werden wichtige Parameter wie z.B. die Entartung der jeweiligen `shell` festgelegt. Durch den Aufruf der Subroutine `shells` werden die Zweielektronenintegrale für die jeweilige `shell` berechnet; die entsprechenden Werte werden nacheinander

auf dem Vektor `gout` gespeichert. In den inneren Schleifen, hier `ient`, `jent`, `kent` und `lent` genannt, wird die erste Transformation der Integrale über Basisfunktionen durchgeführt; da die Zweielektronenintegrale über `shells` berechnet wurden, müssen die Schleifen dabei über die jeweilige `shell`-Entartung laufen. Die bereits am Anfang des Codes gestartete Schleife über `icount` wird erst ganz am Ende der Subroutine geschlossen.

Um zu verhindern, dass im obigen Algorithmus das selbe Integral bis zu acht mal berücksichtigt wird, wird bei der Berechnung des `gout`-Vektors ein so genannter kanonischer Faktor eingeführt, der Integrale mit einem Faktor  $1/2$  (für z.B. (ab|aa)),  $1/4$  (z.B. bei (aa|bb)) oder  $1/8$  (z.B. Integrale der Form (aa|aa)) multipliziert. Des Weiteren wird die Symmetrie der letzten beiden Indizes  $\rho$  und  $\sigma$  dazu ausgenutzt, den Speicherbedarf zu verringern: Anstatt beide einzeln in einer Matrix `Zmat(icount| $\rho$ | $\sigma$ )` zu speichern wird ein Kombinationsindex  $\rho\sigma$  erstellt, der die Ergebnisse auf einer Art Dreiecksmatrix zwischenlagert: `Zmat(icount| $\rho\sigma$ )`. Diese Vorgehensweise spart die Hälfte der Rechenoperationen ein; es ist jedoch wichtig, zu beachten, dass die Diagonalelemente stets um einen Faktor zwei zu klein sind. Dies wird im Code bei der späteren Verarbeitung an einer anderen Stelle berücksichtigt werden.

Die OMP-Parallelisierung in diesem Schritt beruht auf der Verwendung eines globalen Zählers, mittels dem festgestellt werden kann, ob bereits ein anderer Prozess das momentane  $\mu\nu$ -Pärchen (hier `ishell` bzw. `jshell` genannt) abhandelt; falls dies der Fall ist springt der aktuelle OMP-Prozess zum nächsten Paar. Somit ist gewährleistet, dass jedes Paar nur einmal von jeweils einem Prozess berechnet wird. Dabei wird durch spezielle Befehle (die so genannten „atomaren updates“) gewährleistet, dass identische Einträge der `Zmat` nicht zur gleichen Zeit von verschiedenen Operationen beschrieben werden können.

In der zweiten Transformation wird ausgenutzt, dass der benötigte Platz zur Speicherung der halbtransformierten Integrale geringer ist als der auf der `Zmat` zur Verfügung stehende; zur Minimierung des Speichers wird daher ein kleiner Teil der `Zmat` auf einen Zwischenspeicher kopiert und die anschließend weiter transformierten Integrale erneut auf der `Zmat` gespeichert; diese enthält schlussendlich die Gesamtheit der halbtransformierten Integrale. Die Berechnung selbst wird dabei durch BLAS (Basic Linear Algebra Subroutines) Subroutinen ausgeführt. Da diese die MKL (Math Kernel Library) Bibliothek verwenden ist dieser Schritt direkt und ohne weiteres Zutun parallelisiert.

Im nächsten Schritt muss zuerst die Dreiecksmatrix `Zmat` in eine vollständige Matrix überführt werden; dies wird erneut mittels Zwischenspeicher in Teilabschnitten durch-



geführt um im Anschluss direkt die weiter transformierten Integrale zu erhalten und auf der `Xmat` zu speichern, um eine zu hohe Speicheranforderung zu unterbinden. Auch dieser Schritt ist durch Ausnutzung der MKL-Bibliothek unmittelbar parallelisiert.

Anschließend wird (erneut via `BLAS`) die letzte Transformation durchgeführt (durch MKL parallel) und schlußendlich die Korrelationsenergie für das momentan abgehandelte Orbital `icount` berechnet. Dies ist der einzige nicht-parallele Schritt, welcher aber nur Rechenzeitbeiträge im Bruchteilbereich beisteuert.

### 3.2.5 Die MPI Version

Relativ bald nach Fertigstellung der ursprünglichen `tcmp2`-Version<sup>[1]</sup> zeigte sich, dass der Speicherplatz bei Behandlung größerer Moleküle (wie z.B. Übergangsmetallkomplexen) der limitierende Faktor ist; der aktuelle Trend bei Computerknoten geht in Richtung vieler, schneller CPUs mit relativ niedrigem Hauptspeicher. Es war bereits während der Diplomarbeit klar, dass langfristig gesehen eine Parallelisierung zur Behandlung größerer Systeme nötig ist; mit der Zeit wurde aber immer deutlicher, dass das Hauptaugenmerk einer solchen Version auf der Verwaltung des benötigten Speichers liegen müsste.

Für diese Aufgabe erwies sich `MPI` als ideal, da – wie bereits im Theoriekapitel erläutert – die einzelnen `MPI`-Operationen einen physisch getrennten Speicher besitzen dürfen. Die Grundidee war folglich, einen Code zu entwerfen, der die abzuhandelnde Arbeit gleichmäßig auf die verschiedenen `MPI`-Prozesse verteilt; stünde nicht genug Speicherplatz zur Verfügung müsste man nur die Anzahl der `MPI`-Arbeiter erhöhen, so dass jeder für sich genommen mit weniger Hauptspeicher auskäme. Die erste Version, die dies in der Praxis erfüllte, soll kurz schematisch vorgestellt werden.

Überprüfe auf Kramerspaare (nur Master)

Identifiziere beitragende Paare via Schwartz prescreening (nur Master)

Speichere Ordnungsnummer des Paares (nur Master)

! Wird für Erstellung/Rücktransformation der Dreiecksmatrix benötigt

Verteile beitragende Paare gleichmäßig auf alle `MPI`-Prozesse (nur Master)

Sende Variablen an die Slaves

Schleife icount

! Läuft vom ersten zu korrelierendem Orbital bis zum letzten besetzten  
! Schrittweite ist dabei eins (Standardfall) oder zwei (Kramersentartung)

! 1. Transformation

! Schleifen über alle shells

Schleife über ishell

Schleife über jshell

Überprüfe, ob entsprechendes ij-Shellpärchen laut Prescreening beiträgt

! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

Schleife über kshell

Schleife über lshell

Überprüfe, ob aktuelle ij-Shellpärchen und/oder kl-Shellpärchen Paare  
enthalten, die diesem MPI-Prozess zugeteilt wurden

! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

Überprüfe, ob entsprechendes kl-Shellpärchen laut Prescreening beiträgt

! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

Berechne Zweielektronenintegrale

! Schleifen über shell-Entartung (gibt Basisfunktionen)

Schleife ient

Schleife jent

Schleife kent

Schleife lent

Überprüfe, ob Basisfunktionspaar zu diesem MPI-Prozess gehört

! Falls nicht: Kein Beitrag von diesem Prozess

```
Berechne erste Transformation und speichere Ergebnis auf Matrix "Zmat"

    Ende lent
    Ende kent
    Ende jent
    Ende ient

    Ende lshell
    Ende kshell
    Ende jshell
    Ende ishell

! 2. Transformation

Schleife über k
    ! Läuft vom ersten bis zum letzten zugeordneten Basispaar

    Kopiere einen Teil der Zmat in Zwischenspeicher

    Berechne 2. Transformation via BLAS Subroutine und speichere erneut auf Zmat

Ende k

! 3. Transformation

Bestimme Anzahl der von diesem Prozess abzuhandelnden Paare

Schleife k
    Schleife l
        ! Laufen beide über die Anzahl der Basisfunktionen

        Überprüfe, ob das kl-Paar zu diesem MPI-Prozess gehört
        ! Falls nein: Springe zum nächsten Paar

    Schleife kcount
```

```
! Läuft über die zu korrelierenden besetzten Orbitale

Schleife lcount
! Läuft über die unbesetzten Orbitale

Berechne die 3. Transformation und speichere auf Matrix "Xmat"

Ende jcount
Ende kcount

Ende k
Ende l

! 4. Transformation

Schleife l
! Läuft über Anzahl der Basisfunktionen

Überprüfe, wo l gespeichert ist und ob es beiträgt
! Falls nein: Springe zum nächsten l

Schleife lcount
Schleife kcount
Schleife jcount
! lcount und jcount laufen über die unbesetzten Orbitale
! kcount läuft über die zu korrelierenden besetzten Orbitale

Berechne die 4. Transformation und speichere auf Matrix "Wmat"

Ende jcount
Ende kcount
Ende lcount

Ende l
```

Sammele alle Zwischenergebnisse via MPI\_REDUCE auf dem Master

Nur Master: Berechne die Korrelationsenergie des Orbitales icount

Ende icount

Die Details sollen nun Schritt für Schritt erläutert werden: Erneut wird zuerst überprüft, ob die Kramerssymmetrie ausgenutzt werden soll und – gegebenenfalls – ob dies in diesem Fall tatsächlich sinnvoll erscheint. Anschließend wird durch das Prescreening nach Schwartz festgestellt, wie viele  $\mu\nu$  (beziehungsweise  $\rho\sigma$ ) Paare berechnet werden müssen. Danach wird in einer Hilfsmatrix der Größe  $[N_{BF}^2]$  die Zahl gespeichert, unter der das entsprechende  $\mu\nu$ -Paar abgelegt ist. Tragen z.B. die Paare (1,1), (1,3), (1,4) und (1,6) bei und werden diese der Reihe nach abgespeichert, so findet sich an erster Stelle das Paar (1,1), an zweiter (1,3) usw. Die Einträge in der Hilfsmatrix h wären also:  $h(1,1)=1$ ;  $h(1,2)=0$ ;  $h(1,3)=2$  ... Dabei bedeutet eine Null, dass dieses Paar keinen Beitrag liefert.

Nachdem feststeht, wie viele Paare insgesamt beitragen muss festgelegt werden, welcher MPI-Prozess welche Paare abhandelt. Dabei wird einfach die Zahl der aktiven Paare möglichst gleichmäßig auf die Zahl der MPI-Operationen aufgeteilt. Liegen z.B. 65 Paare vor und sind 3 MPI-Prozesse angefordert, so bearbeitet der erste Prozess die Paare 1 bis 21, der zweite 22 bis 42 und der letzte die Nummern 43 bis 65. Sofern – wie hier gezeigt – keine einheitliche Aufteilung möglich ist muss der letzte Prozess die zusätzlichen Paare mitbearbeiten.

Diese statische Verteilung mag – in Bezug auf die benötigte Rechenzeit – suboptimal erscheinen; es soll jedoch noch einmal daran erinnert werden, dass der limitierende Faktor für große Moleküle der verfügbare Hauptspeicher ist. Diese Verteilung besitzt den Vorteil, dass alle Operationen (nahezu) den selben Speicherbedarf besitzen. Des Weiteren gilt es zu bedenken, dass einer der zeitintensivsten Schritte in einem MPI-Programm die Kommunikation zwischen den einzelnen Knoten ist; eine dynamische Aufteilung resultierte also gegebenenfalls nicht nur in einer unsymmetrischen Speicheranforderung, sondern auch in zeitraubendem Austausch zwischen dem Master und den Slaves. Da beides verhindert werden soll wurde eine statische Lastverteilung eingebaut. Die bisher vorgestellten Arbeiten werden, um einen reibungslosen Ablauf zu gewährleisten, ausschließlich vom Masterprozess abgearbeitet.

Der nächste Punkt ist die äußere Schleife über alle zu korrelierenden Orbitale. Erneut scheint dies nicht das ideale Vorgehen zu sein, da man so die Integrale mehrere Male

transformieren muss; wiederum dient dies aber der Einsparung von Hauptspeicher. Durch das Vorziehen der Schleife reduziert sich die Größe der zu speichernden Zweielektronenintegrale von  $[(\text{Anzahl zu korrelierender Orbitale}) * (N_{BF})^3]$  auf  $[(N_{BF})^3]$ . Bedenkt man nun, dass die erste Transformation der Matrix  $\mathbf{Zmat}(\nu, \rho, \sigma)$  die gegebenen Indizes unverändert lässt, kann man sie als eine Art „Dreiecksmatrix“  $\mathbf{Zmat}(\nu, \rho, \sigma)$  zwischenspeichern und nur die zugeteilten  $\mu\nu$  (bzw.  $\rho\sigma$ ) Paare berücksichtigen. Da von uns sowohl die reellen als auch komplexen Zwischenprodukte als (reelle) Zahlen mit doppelter Genauigkeit gespeichert werden ist die Speicheranforderung an den ersten Schritt für jede MPI-Operation  $4 * [(N_{BF}) * (\text{Anzahl zugewiesener } \mu\nu \text{ Paare})]$ .

Der eigentlichen 1. Transformation geht die Berechnung der Zweielektronenintegrale (über die **shells**) voraus; hierbei wird jeweils überprüft, ob das entsprechende **shell**-Paar gemäß der Schwartzungleichung überhaupt beiträgt. Sollte dies nicht der Fall sein geht man unmittelbar zum nächsten Paar über. Weiterhin wird vor Berechnung der Zweielektronenintegrale explizit getestet, ob die aktuellen Shellpärchen  $ij$  und  $kl$  Paare enthalten, die diesem MPI-Prozess zugeteilt wurden. Ist dies nicht der Fall springt man ebenfalls zum nächsten Paar, um unnötige Rechenzeit zu vermeiden. Danach muss innerhalb des nächsten Schrittes noch sichergestellt werden, dass jeder MPI-Prozess auch nur die Basisfunktionspaare abhandelt, die ihm auch zugeteilt wurden. Desweiteren wird dafür Sorge getragen, dass die zugewiesenen  $\rho\sigma$  Paare so verteilt sind, dass jeder MPI-Prozess nur eine möglichst geringe Anzahl verschiedener  $\sigma$ -Werte besitzt.

Der zweite Schritt verläuft analog zur OMP-Variante: Da die Dimension der  $\mathbf{Zmat}$  mit  $[(N_{BF}) * (\text{Anzahl } \mu\nu \text{ Paare})]$  gegeben ist, während eine theoretische  $\mathbf{Ymat}$  mit  $[(\text{Virt}) * (\text{Anzahl } \mu\nu \text{ Paare})]$  zu Buche schläge brauchen wir an dieser Stelle keine neue Matrix ( $N_{BF} > \text{Virt}$ ). Zur Minimierung des Speichers wird daher ein Teil der  $\mathbf{Zmat}$  auf einen Zwischenspeicher kopiert und die anschließend weiter transformierten Integrale erneut auf der  $\mathbf{Zmat}$  gespeichert; diese enthält schlussendlich die Gesamtheit der halbtransformierten Integrale. Die Berechnung selbst wird dabei – da es sich um Matrizenmultiplikationen handelt – durch BLAS Subroutinen ausgeführt. Gelegentlich findet sich in der Literatur der Hinweis, aufgrund der kleineren Anzahl von besetzten Orbitalen im Vergleich zu den unbesetzten Orbitalen sollte man damit beginnen, die erstgenannten zu transformieren:  $(i\nu|j\sigma)$  statt  $(ia|\rho\sigma)$ . Dies wird hier nicht getan, da man – wie oben beschrieben – innerhalb der besprochenen Art und Weise das Prescreening zur Verminderung der  $\rho\sigma$  Paare und einen Kombiindexes für die  $\mathbf{Zmat}$  verwenden kann.

Der dritte Schritt gestaltet sich etwas knifflig, da man hier von dem Kombiindex zu vollen Matrizen wechseln muss. Normalerweise bräuchte man für das Ergebnis Felder

der Größe  $\mathbf{Xmat}[(\text{Virt})^*(\text{korrelierende Orbitale})*(N_{BF})]$ . Unglücklicherweise besitzen diese drei Dimensionsgrößen eine fixe Größe; eine Reduzierung der Speicheranforderung durch die Verwendung von mehr MPI-Operationen wäre somit nicht möglich. Allerdings muss man bedenken, dass jeder Prozess nur bestimmte, zugewiesene  $\rho\sigma$  Paare besitzt; somit reduziert sich die letzte Dimensionsgröße von dem festen Wert  $N_{BF}$  auf einen kleineren Wert, der von der Anzahl der Paare (und somit der MPI-Prozesse) abhängig ist. Daher muss zuerst bestimmt werden, wie viele  $\sigma$  tatsächlich benötigt werden und wo diese gespeichert sind. Ist dies geklärt kann direkt mit der 3. Transformation begonnen werden, wobei wieder sichergestellt werden muss, dass jede Operation nur „seine“ Paare abhandelt.

Die letzte Transformation weist keine Besonderheiten auf; der einzige zu beachtende Umstand ist, dass die finale  $\mathbf{Wmat}$  die Dimension  $[(\text{Virt})^*(\text{Korrelierende Orbitale})^*(\text{Virt})]$  besitzt. Diese Größen sind alle fix, eine Reduzierung des benötigten Hauptspeichers ist höchstens durch eine Verringerung der zu korrelierenden Orbitale möglich. Dies stellt somit den Engpass im Programmcode dar; ist für diese Matrix nicht genug Speicher vorhanden kann das Molekül nicht berechnet werden. Bedenkt man allerdings, dass selbst bei 2000 Basisfunktionen und 200 korrelierten Elektronen der benötigte Speicherbedarf für die  $\mathbf{Wmat}$  nur ca. 13GB Hauptspeicher beträgt (eine Größe, die von der aktuellen Hardware ohne Probleme zur Verfügung gestellt werden kann), so ist deutlich, dass dies momentan kein akutes Problem darstellt.

Ist die letzte Umrechnung erledigt, werden die Teilergebnisse via `MPI_REDUCE` auf dem Master gesammelt, der anschließend die Korrelationsenergie anhand der Gleichung (3.2.42) für das entsprechende Orbital ausgibt. Dies ist die einzige Stelle im Code, an der es zu größerer Kommunikation zwischen den einzelnen Operationen kommt. Anschließend beginnt mit dem nächsten (oder – im Falle der Kramerssymmetrie – übernächsten) Orbital ein neuer Durchlauf.

Der Code erfüllt alle ursprünglichen Anforderungen: Durch die Erhöhung der Anzahl an MPI-Prozessen sinkt nicht nur die Rechenzeit, sondern auch – bis zu der durch die  $\mathbf{Wmat}$  gegebenen Untergrenze – der Hauptspeicherbedarf. Die Kommunikation zwischen den Operationen ist auf ein Minimum reduziert und die Anwendung der Schwartzungleichung erlaubt eine weitere Reduzierung des Arbeitsaufwandes. In der Praxis erwies sich diese Version jedoch als unpraktikabel, weswegen eine weitere Variante programmiert werden musste, die im Anschluss vorgestellt wird.

### 3.2.6 Die OMP/MPI Hybridversion

Die bereits vorgestellte MPI-Version funktionierte zwar einwandfrei, bei ihrer Anwendung zeigten sich allerdings einige konzeptionelle Probleme: Durch den hohen Speicherbedarf der einzelnen MPI-Prozesse konnte nur jeweils einer auf einem Computerknoten gestartet werden. Dieser benutzte zwar lediglich eine CPU, verbrauchte aber den gesamten Hauptspeicher, was verhinderte, dass die restlichen CPUs andere Rechnungen übernehmen konnten und somit den Cluster effektiv blockierte. Durch den benötigten Hauptspeicher war es auch nur begrenzt möglich, zusätzliche MPI-Operationen zur Beschleunigung der Rechnungen anzufordern. Zuletzt trat ein Problem als Folge unserer heterogenen Knoten auf: Im letzten Schritt müssen alle Prozesse warten, bis jeder seine Ergebnisse an den Master übersendet hat. Da einige der Knoten deutlich schneller als die restlichen waren liefen diese lange im Leerlauf, bis auch die anderen ihre Daten übersendet hatten. Dadurch entstanden regelmäßig Auslastungsspitzen statt der gewünschten kontinuierlichen Ausnutzung. Während der letzte Punkt noch innerhalb der MPI-Version zu beheben gewesen wäre war bald klar, dass die restlichen Probleme nur durch eine Hybridparallelisierung der MPI-Version, in der die einzelnen Transformationen zusätzlich OMP-parallel sind, in den Griff zu bekommen wären. Diese soll im Folgenden präsentiert werden.

Überprüfe auf statische/dynamische Lastverteilung (nur Master)

Überprüfe auf Kramerspaare (nur Master)

Identifiziere beitragende Paare via Schwartz prescreening (nur Master)

Speichere Ordnungsnummer des Paares (nur Master)

! Wird für Erstellung/Rücktransformation der Dreiecksmatrix benötigt

Sende Variablen an die Slaves

Schleife icount

! Läuft vom ersten zu korrelierendem Orbital bis zum letzten besetzten

! Schrittweite ist dabei eins (Standardfall) oder zwei (Kramersentartung)

Verteile beitragende Paare auf alle MPI-Prozesse (nur Master)



Falls Dynamic: Starte MPI\_WTIME

Starte OMP Parallisierung und definiere öffentliche/private Variablen

! Schleifen über alle shells

Schleife über ishell

    Schleife über jshell

    Überprüfe, ob entsprechendes ij-Shellpärchen schon abgehandelt wird

    ! Falls ja: Springe zum nächsten Paar

    Überprüfe, ob entsprechendes ij-Shellpärchen laut Prescreening beiträgt

    ! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

Schleife über kshell

    Schleife über lshell

    Überprüfe, ob aktuelle ij-Shellpärchen und/oder kl-Shellpärchen Paare  
    enthalten, die diesem MPI-Prozess zugeteilt wurden

    ! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

    Überprüfe, ob entsprechendes kl-Shellpärchen laut Prescreening beiträgt

    ! Falls nicht: Springe zum nächsten Paar

Berechne Zweielektronenintegrale

! Schleifen über shell-Entartung (gibt Basisfunktionen)

Schleife ient

    Schleife jent

        Schleife kent

            Schleife lent

    Überprüfe, ob Basisfunktionspaar zu diesem MPI-Prozess gehört

    ! Falls nicht: Kein Beitrag von diesem Prozess

```
Berechne erste Transformation und speichere Ergebnis auf Matrix "Zmat"

    Ende lent
    Ende kent
    Ende jent
    Ende ient

    Ende lshell
    Ende kshell
    Ende jshell
    Ende ishell

Beende OMP Parallelisierung

! 2. Transformation

Schleife über k
    ! Läuft vom ersten bis zum letzten zugeordneten Basispaar

    Kopiere einen Teil der Zmat in Zwischenspeicher

    Berechne 2. Transformation via BLAS Subroutine und speichere erneut auf Zmat

Ende k

! 3. Transformation

Bestimme lmin und lmax für diesen MPI-Prozess

Speichere relevante Teile der MO-Koeffizientenmatrix auf Hilfsfeld

Berechne dritte Transformation und speichere auf Matrix "Xmat"

! 4. Transformation
```

Berechne 4. Transformation via BLAS-Routinen und speichere auf Matrix "Wmat"

Falls Dynamic: Stoppe MPI\_WTIME, bestimme Rechenzeit pro Pärchen und verteile die Paare entsprechend neu

Schleife i

! Läuft über die unbesetzten Orbitale

Sende Wmat-Beiträge schrittweise via MPI\_REDUCE an Master

! Letzer Schritt

Berechne Korrelationsenergie für aktuelles Orbital (nur Master)

Ende icount

Da die Hybridvariante aus der MPI-Version hervorgeht sollen im Folgenden nur die entscheidenden Unterschiede näher beleuchtet werden.

Zuerst wird überprüft, ob eine „dynamische“ Lastverteilung – zu dieser später mehr – und die Ausnutzung der Kramerspaare verlangt wird. Im Anschluss daran findet das Prescreening statt, woraufhin der Master die nötigen Variablen an die Slaves schickt. Die Verteilung der Paare auf die einzelnen MPI-Operationen findet hier innerhalb der äußersten Schleife über die zu korrelierenden Orbitale statt, wird also in jeder Iteration erneut vom Master durchgeführt. Der Grund hierfür wird später ersichtlich. Ist die „Dynamic“-Option eingestellt erfolgt der Aufruf der MPI\_WTIME, einer Art „Stoppuhr“, welche die benötigte Rechenzeit dieses Prozesses festhalten soll.

Die anschließende 1. Transformation stellt eine Mischung aus der OMP und MPI Variante dar; während wie im OMP-Fall die entsprechenden öffentlichen und privaten Variablen definiert werden und mittels eines globalen Zählers sichergestellt wird, dass jedes Shellpaar nur von einer Operation abgehandelt wird muss analog zur MPI-Version darauf geachtet werden, dass nur zugeteilte Basisfunktionspaare berechnet werden. Anschließend wird die erste Transformation berechnet und auf der Zmat gespeichert.

In der zweiten Transformation wird wie in den beiden anderen Versionen schrittweise ein Teil der Zmat in den Zwischenspeicher kopiert, die Transformation via BLAS Subroutinen durchgeführt und das Ergebnis wieder auf Zmat gespeichert. Da hier die MKL

ausgenutzt wird ist auch dieser Schritt parallelisiert.

Der dritte Schritt ist komplett umgeschrieben worden; mit der **MPI** oder **OMP** Variante hat er keinerlei Gemeinsamkeiten. Zuerst wird die Nummer der ersten und der letzten Basisfunktion, die der Operation zugeordnet wurde, festgestellt. Hierbei handelt es sich im Grunde genommen nur um eine elegantere Variante der Vorgehensweise im **MPI** Programm.

Danach jedoch werden die für diese Transformation relevanten MO-Koeffizienten auf einem Hilfsfeld zwischengespeichert. Ursache hierfür ist, dass auf Grund der Verteilung der Basisfunktionspaare die notwendigen Koeffizienten nicht notwendigerweise aufeinander folgend abgespeichert sind; um eine „naive“ Matrizenmultiplikation ausführen zu können müssen diese daher zuerst identifiziert und in definierter Reihenfolge umgespeichert werden. Danach ist es möglich, mittels dieser neuen Hilfsfelder die dritte Transformation via **BLAS** Routinen **OMP** parallel durchzuführen.

Die letzte Transformation findet wie bereits im **OMP** Fall statt: Unter Ausnutzung der **BLAS** Routinen und **MKL**.

Sofern eine flexible Lastverteilung gewünscht wurde wird nun die bisher benötigte Zeit gestoppt (erneut via **MPI\_WTIME**) und die Zeiten der einzelnen Prozesse an den Master gesendet. Nun berechnet dieser die neue Zahl an abzuhandelnden Basisfunktionspaaren für jeden Prozess; wurden im ersten Durchgang wieder die Paare gleichmäßig auf die einzelnen Knoten verteilt entspricht der neue Anteil nun der bisherigen Anzahl an Paaren für diesen Prozess  $m$  durch die dafür benötigte Rechenzeit, geteilt durch die Summe der Quotienten aus Paaren und Rechenzeiten aller  $n$  Prozesse. Der so berechnete Anteil wird dann mit der Gesamtanzahl an Basispaaren multipliziert:

$$Anzahl(m)^{neu} = Anzahl(Paare) \cdot \frac{\frac{Anzahl(m)^{alt}}{Rechenzeit(m)}}{\sum_n \frac{Anzahl(n)^{alt}}{Rechenzeit(n)}} \quad (3.2.45)$$

Sofern die Rechengeschwindigkeit der Knoten in jedem Durchlauf identisch bleibt ist dadurch gewährleistet, dass alle **MPI** Prozesse nahezu zeitgleich fertig werden und keine unnötig lange Wartezeit generiert wird. Ein Nachteil dieser Funktion ist jedoch, dass nun nicht mehr alle Operationen den selben Speicherbedarf haben; in Extremfällen kann dies dazu führen, dass sehr schnelle Knoten deutlich mehr Paare zugewiesen bekommen als ihr Speicher fassen kann. Dadurch kann die Rechnung auch nach mehreren erfolgreichen Iterationen aufgrund Speichermangels abstürzen. Ist eine statische Verteilung gewünscht findet in jedem Durchgang – wie in der ursprünglichen **MPI** Variante

– eine (möglichst) gleichmäßige Aufteilung statt.

Schlussendlich werden wieder alle `Wmat`-Beiträge auf dem Master gesammelt (dies wird hier abschnittsweise durchgeführt, um sicherzustellen, dass die `MPI_REDUCE`-Subroutinen keine allzu großen Felder allokalieren), welcher daraufhin – mittels `OMP` parallelisierter Schleifen – die Korrelationsenergie dieser Iteration ausgibt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Benchmarkrechnungen

#### 4.1.1 Skalierung

Im Umfeld des wissenschaftlichen Rechnens unterscheidet man zwischen zwei Arten der Skalierung:

1. „Strong scaling“: Hierbei wird untersucht, wie sich die Rechenzeit mit steigender Anzahl an beteiligten Rechenprozessen verändert, wobei die Dimension des untersuchten Beispiels konstant gehalten wird
2. „Weak scaling“: In diesem Fall interessiert die Variation der Rechenzeit bei Erhöhung der beteiligten Rechenoperationen, wenn die Anforderung für *jeden* beteiligten Prozess (z.B. die Anzahl der abzuhandelnden Integralpaare) konstant bleibt

Da in den vorgestellten Rechnungen die Molekülgröße (und damit die Problemdimension) jeweils konstant bleibt, während die Anzahl der beteiligten Prozesse variiert wird handelt es sich in den vorliegenden Fällen um Beispiele des „strong scalings“.

#### 4.1.2 Vorgehensweise

Um zu testen, inwiefern die benötigte Rechenzeit mit zunehmender Anzahl von CPUs abnimmt wurden (für die Hybridparallelisierung) Benchmarkrechnungen an zwei größeren Molekülen vorgenommen. Bei den untersuchten Spezies handelt es sich um ortho-Methoxy-para-Nitrostilbennitron (PNOMSN,  $C_{20}H_{22}N_2O_4$ ), welches als Vertreter von „linear“ gebauten Molekülen gewählt wurde, und  $Fe_4R$  ( $[Fe_4(CH_3C(CH_2O)_3)_2(dpm)_6]$  ( $Hdpm = 2,2,6,6$ -Tetramethylheptan-3,5-dion)), das stellvertretend für „kugelartige“ Moleküle steht. Diese beiden Arten weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur eine abweichende Skalierung bezüglich der beitragenden Integralpaare auf. Für

PNOMSN wurden bei Verwendung einer TZVP-Basis<sup>[98]</sup> (652 kartesische und 626 SCF-Basisfunktionen) bzw. einer unkontrahierten Hirao-Nakajima-Basis<sup>[107]</sup> (1068 kartesische/SCF-Basisfunktionen) sämtliche Elektronen korreliert; für  $\text{Fe}_4$  lag eine TZVP-Basis mit 2816 kartesischen und 2710 SCF Basisfunktionen vor, wobei in diesem Falle nur 20 Elektronen korreliert wurden. Für beide Moleküle wurde eine Integralschranke von  $10^{-9}$  angesetzt. Die Rechnungen wurden auf Clustern identischer Bauart – verbunden durch ein Gigabit Ethernet – durchgeführt. Die angegebenen Wallclockzeiten stammen in sämtlichen Beispielen jeweils vom Masterknoten. Jegliche Rechnung wurde mit statischer Lastverteilung (ausgeschaltete Dynamikfunktion) durchgeführt.

### 4.1.3 $\text{FeR}_4$

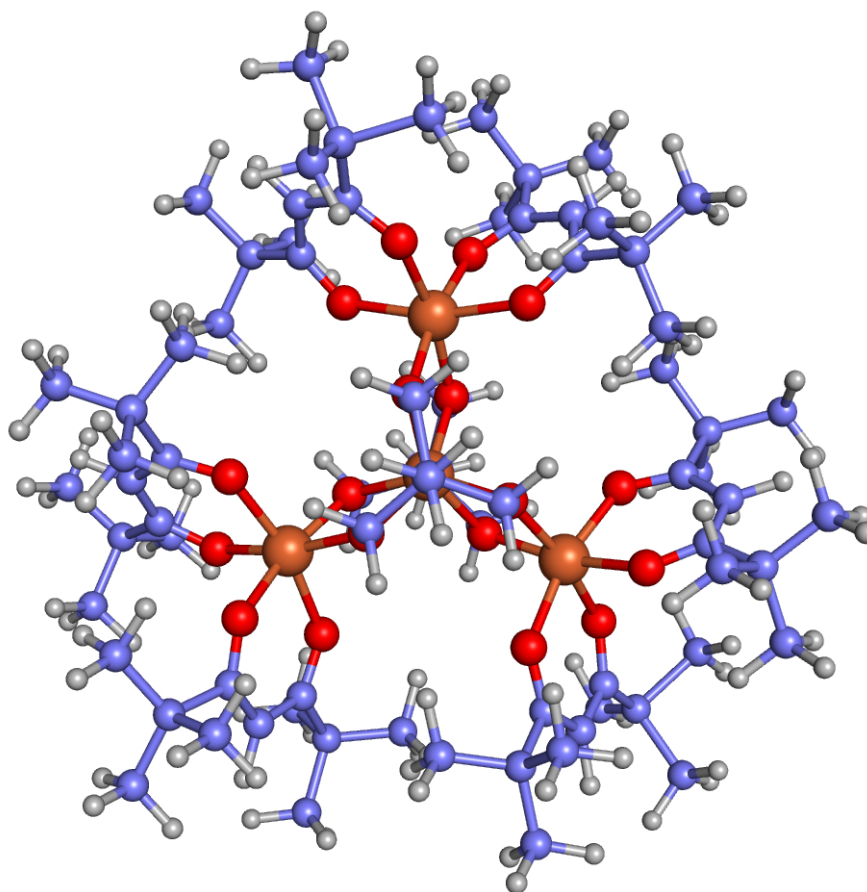


Abb. 4.1:  $\text{Fe}_4\text{R}$

Die Gesamtzahl von kartesischen Basisfunktionen für  $\text{FeR}_4$  beträgt 2816, während sich die Zahl der SCF-Basisfunktionen auf 2710 beläuft; korreliert wurden 20 Elektronen

(die d-Elektronen der Eisenatome). Durch unser eingebautes Prescreening konnten von insgesamt 7.929.856 Integralpaaren 5.110.350 übersprungen werden; dies entspricht 64,44% der Gesamtpaare. Die genaue Aufschlüsselung der Zeiten (des Masterknotens) für eine Rechnung mit 3 MPI-Prozessen und je 24 CPUs (insgesamt 72 CPUs) findet sich in folgender Tabelle wieder:

**Tab. 4.1:** Laufzeiten und Beschleunigungen für  $\text{Fe}_4\text{R}$

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	1.925.295,1 (100,0%)	82.453,1 (100,0%)	23,4
Erste Transformation	1.726.972,8 (89,7%)	72.300,2 (87,7%)	23,9
Zweite Transformation	187.863,1 (9,8%)	7.824,8 (9,5%)	24,0
Dritte Transformation	3.216,2 (0,2%)	144,3 (0,2%)	22,3
Vierte Transformation	4.538,6 (0,2%)	215,7 (0,3%)	21,0
Wartezeit	1.963,7 (0,1%)	1.897,7 (2,3%)	1,0

Die angegebene Beschleunigung (welche sich aus dem Quotienten von CPU-Zeit und Wall-Zeit ergibt) bezieht sich in diesem Fall nur auf die Verwendung der 24 CPUs, die der MPI-Masterprozess via der OMP-Parallelisierung verwendet. Für dieses Beispiel wurde darauf verzichtet, den Einfluss einer unterschiedlichen Anzahl an MPI-Prozessen zu untersuchen; die Intention hierbei war ausschließlich die Machbarkeit für ein großes Molekül auf zweikomponentigem MP2-Niveau in einer annehmbaren Zeit zu belegen. Die gesamte Rechnung war nach knapp 23 Stunden beendet.

Einige wichtige Punkte der OMP-Parallelisierung sollen dennoch hier angesprochen werden:

Die zeitaufwendigsten Schritte, die erste und zweite Integraltransformation, weisen eine perfekte Beschleunigung von (nahezu) 24,0 auf. Wie erwartet ist die erste Transformation der rechenintensivste Schritt und verbraucht fast 90% der gesamten Laufzeit; ein Umstand, der eine effektive Beschleunigung für diesen Abschnitt essentiell macht. Bedenkt man, dass der erste und zweite Schritt mit verschiedenen Herangehensweisen parallelisiert wurden (durch Verwendung eines globalen Zählers bzw. der Verwendung der BLAS-Routinen), kann man schlussfolgern, dass beide Methoden gleich erfolgreich sind.

Es ist nicht ganz ersichtlich, warum die Beschleunigung der dritten und vierten Transformation nur 22,3 bzw. 21,0 beträgt, obwohl beide den selben Ansatz verfolgen wie



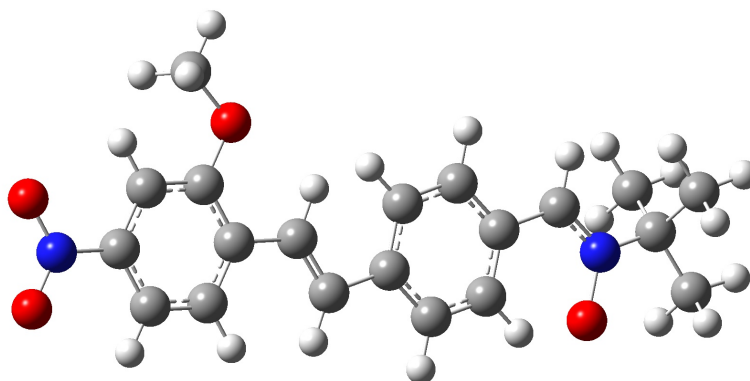
die zweite Transformation. Vermutlich sind die zu bearbeitenden Matrizen in diesen Abschnitten zu klein, um sämtliche CPUs erfolgreich einbinden zu können.

Die Berechnung der Korrelationsenergie nimmt in diesem Beispiel einen so kleinen Prozentsatz ein, dass sie gar nicht erst in der Statistik auftaucht.

Die „Wartezeit“ steht für die Zeit, in der bereits fertige Prozesse auf die Ergebnisse der restlichen warten. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass diese zeitlichen Abschnitte nicht für alle Operationen identisch sind; aus den angegebenen Daten erschließt sich nur die Wartezeit des Masterprozesses.

Mit einer Gesamtbeschleunigung von 23,4 zeigt sich, dass der OMP-Teil der Hybridparallelisierung sowie die Verwendung der BLAS-Routinen erfolgreich eingebaut wurde und effizient eingesetzt werden kann.

#### 4.1.4 PNOMSN



**Abb. 4.2:** PNOMSN

Für o-Methoxy-p-Nitrostilbennitron wurde die TZVP- (ZORA-Hamilton) bzw. unkontrahierte Hirao-Nakajima-Basis (DKH-Hamilton) verwendet; alle 188 Elektronen wurden in die Korrelationsrechnung einbezogen. Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die Funktionalität des OMP-Teils bestätigt wurde soll nun explizit der MPI-Abschnitt der Implementierung untersucht werden.

IM ZORA-Fall existieren 652 kartesische bzw. 626 sphärische Basisfunktionen. Durch das Prescreening wurden 45,82% der Integralpaare ausgespart. Die Beschleunigung via OMP kann direkt der jeweiligen Tabelle entnommen werden.

**Tab. 4.2:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 1 Prozess [1 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	409.596,7 (100,0%)	409.208,2 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	380.382,5 (92,9%)	380.021,3 (92,9%)	1,0
Zweite Transformation	13.709,7 (3,3%)	13.696,6 (3,3%)	1,0
Dritte Transformation	4.154,5 (1,0%)	4.150,5 (1,0%)	1,0
Vierte Transformation	10.506,9 (2,6%)	10.496,9 (2,6%)	1,0
Korrelationsenergie	840,1 (0,2%)	839,3 (0,2%)	1,0

**Tab. 4.3:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 2 Prozesse [2 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	238.880,5 (100,0%)	238.657,1 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	223.705,6 (93,6%)	223.496,0 (93,6%)	1,0
Zweite Transformation	6.900,4 (2,9%)	6.893,8 (2,9%)	1,0
Dritte Transformation	2.095,9 (0,9%)	2.093,9 (0,9%)	1,0
Vierte Transformation	5.022,3 (2,1%)	5.017,6 (2,1%)	1,0
Korrelationsenergie	878,9 (0,4%)	878,1 (0,4%)	1,0
Wartezeit	274,5 (0,1%)	274,3 (0,1%)	1,0

**Tab. 4.4:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 4 Prozesse [4 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	132.443,4 (100,0%)	132.317,1 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	124.061,5 (93,7%)	123.942,9 (93,7%)	1,0
Zweite Transformation	3.399,9 (2,6%)	3.396,6 (2,6%)	1,0
Dritte Transformation	1.025,0 (0,8%)	1.024,0 (0,8%)	1,0
Vierte Transformation	2.816,1 (2,1%)	2.813,4 (2,1%)	1,0
Korrelationsenergie	778,4 (0,6%)	777,7 (0,6%)	1,0
Wartezeit	359,4 (0,3%)	359,1 (0,3%)	1,0

**Tab. 4.5:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 8 Prozesse [8 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	72.944,5 (100,0%)	72.877,2 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	67.910,8 (93,1%)	67.847,9 (93,1%)	1,0
Zweite Transformation	1.710,9 (2,3%)	1.709,3 (2,3%)	1,0
Dritte Transformation	517,5 (0,7%)	517,0 (0,7%)	1,0
Vierte Transformation	1.532,7 (2,1%)	1.531,2 (2,1%)	1,0
Korrelationsenergie	854,1 (1,2%)	853,3 (1,2%)	1,0
Wartezeit	415,7 (0,6%)	415,3 (0,6%)	1,0

**Tab. 4.6:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 16 Prozesse [16 MPI · 1 OMP])

Gesamt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	36.927,1 (100,0%)	36.893,1 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	33.686,9 (91,2%)	33.655,5 (91,2%)	1,0
Zweite Transformation	876,9 (2,4%)	876,1 (2,4%)	1,0
Dritte Transformation	270,6 (0,7%)	270,4 (0,7%)	1,0
Vierte Transformation	998,6 (2,7%)	997,7 (2,7%)	1,0
Korrelationsenergie	636,2 (1,7%)	635,6 (1,7%)	1,0
Wartezeit	455,1 (1,2%)	454,6 (1,2%)	1,0

**Tab. 4.7:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 24 Prozesse [24 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	26.006,2 (100,0%)	25.989,2 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	23.128,9 (88,9%)	23.113,3 (88,9%)	1,0
Zweite Transformation	571,1 (2,2%)	570,7 (2,2%)	1,0
Dritte Transformation	170,3 (0,7%)	170,2 (0,7%)	1,0
Vierte Transformation	764,5 (2,9%)	764,0 (2,9%)	1,0
Korrelationsenergie	633,1 (2,4%)	632,7 (2,4%)	1,0
Wartezeit	735,5 (2,8%)	735,2 (2,8%)	1,0

Die Rechenzeit wird in allen Beispielen erwartungsgemäß von der ersten Transformation dominiert. Die restlichen Schritte spielen nur eine marginale Rolle. Ebenfalls ersichtlich ist der Umstand, dass sich die Wartezeit mit steigender Anzahl von *MPI*-Prozessen erhöht; da für die Rechnungen nur CPUs gleicher Geschwindigkeit verwendet wurden muss die Ursache hierfür in einer langsameren Kommunikation zwischen den Knoten – bedingt durch die höhere Auslastung des Netzwerkes – zu finden sein. Woher die Abweichung zwischen CPU- und Wall-Zeit in den Beispielen führt ist nicht eindeutig; allerdings fallen die Unterschiede nicht wesentlich aus. Analoge Vergleichsrechnungen wurden nun für den DKH-Hamiltonoperator durchge-

führt. Das System besaß dabei 1068 kartesische bzw. sphärische Basisfunktionen; von den Integralpaaren wurden 62,11% nicht betrachtet. Die Gesamtrechnenzeit für einen MPI-Prozess wurde anhand der ersten zehn Iterationslaufzeiten abgeschätzt.

**Tab. 4.8:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 2 Prozesse [2 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	799.905,6 (100,0%)	799.206,8 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	718.459,8 (89,8%)	717.832,2 (89,8%)	1,0
Zweite Transformation	38.316,1 (4,8%)	38.282,5 (4,8%)	1,0
Dritte Transformation	7.054,2 (0,9%)	7.048,0 (0,9%)	1,0
Vierte Transformation	32.005,7 (4,0%)	31.977,8 (4,0%)	1,0
Korrelationsenergie	3.171,6 (0,4%)	3.168,8 (0,4%)	1,0
Wartezeit	889,8 (0,1%)	889,0 (0,1%)	1,0

**Tab. 4.9:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 4 Prozesse [4 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	443.265,0 (100,0%)	442.844,5 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	400.129,7 (90,3%)	399.749,3 (90,3%)	1,0
Zweite Transformation	19.187,6 (4,3%)	19.169,3 (4,3%)	1,0
Dritte Transformation	3.545,6 (0,8%)	3.542,2 (0,8%)	1,0
Vierte Transformation	16.102,1 (3,6%)	16.086,8 (3,6%)	1,0
Korrelationsenergie	3.044,9 (0,7%)	3.042,0 (0,7%)	1,0
Wartezeit	1.246,9 (0,3%)	1.245,7 (0,3%)	1,0

**Tab. 4.10:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 8 Prozesse [8 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	241.155,0 (100,0%)	240.944,7 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	216.446,3 (89,8%)	216.257,3 (89,8%)	1,0
Zweite Transformation	9.792,2 (4,1%)	9.783,2 (4,1%)	1,0
Dritte Transformation	1.809,2 (0,8%)	1.807,5 (0,8%)	1,0
Vierte Transformation	8.460,0 (3,5%)	8.452,3 (3,5%)	1,0
Korrelationsenergie	3.070,3 (1,3%)	3.067,7 (1,3%)	1,0
Wartezeit	1.568,5 (0,7%)	1.567,2 (0,7%)	1,0

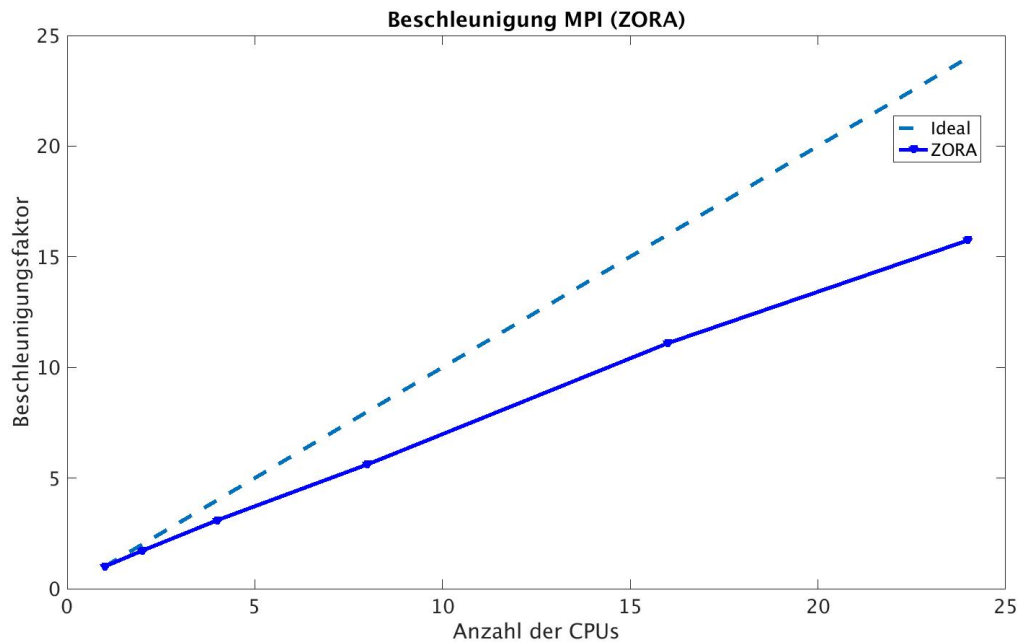
**Tab. 4.11:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 16 Prozesse [16 MPI · 1 OMP])

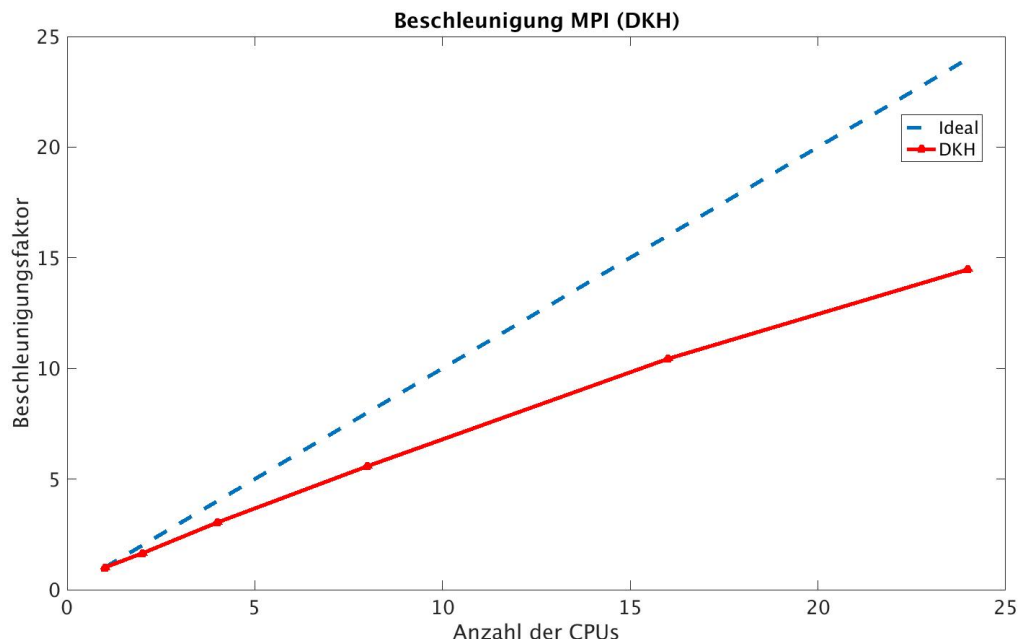
Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	129.000,3 (100,0%)	128.879,3 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	113.011,9 (87,6%)	112.905,1 (87,6%)	1,0
Zweite Transformation	4.876,2 (3,8%)	4.871,6 (3,8%)	1,0
Dritte Transformation	865,4 (0,7%)	864,6 (0,7%)	1,0
Vierte Transformation	5.170,0 (4,0%)	5.165,2 (4,0%)	1,0
Korrelationsenergie	2.939,2 (2,3%)	2.936,4 (2,3%)	1,0
Wartezeit	2.129,2 (1,7%)	2.127,2 (1,7%)	1,0

**Tab. 4.12:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 24 Prozesse [24 MPI · 1 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	92.970,9 (100,0%)	92.891,3 (100,0%)	1,0
Erste Transformation	78.986,5 (85,0%)	78.917,7 (85,0%)	1,0
Zweite Transformation	3.758,2 (4,0%)	3.755,0 (4,0%)	1,0
Dritte Transformation	629,7 (0,7%)	629,1 (0,7%)	1,0
Vierte Transformation	4.173,4 (4,5%)	4.169,7 (4,5%)	1,0
Korrelationsenergie	2.948,0 (3,2%)	2.945,4 (3,2%)	1,0
Wartezeit	2.467,0 (2,7%)	2.465,0 (2,7%)	1,0

Die für die ZORA-Rechnungen getroffenen Aussagen sind auch für die DKH-Anwendungen gültig: Wieder ist die erste Transformation der (zeittechnisch gesehen) ausschlaggebende Faktor, und erneut steigt – bedingt durch die höhere Netzwerkbelastung – die Wartezeit mit steigender Prozesszahl.

**Abb. 4.3:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA-Rechnungen, MPI)

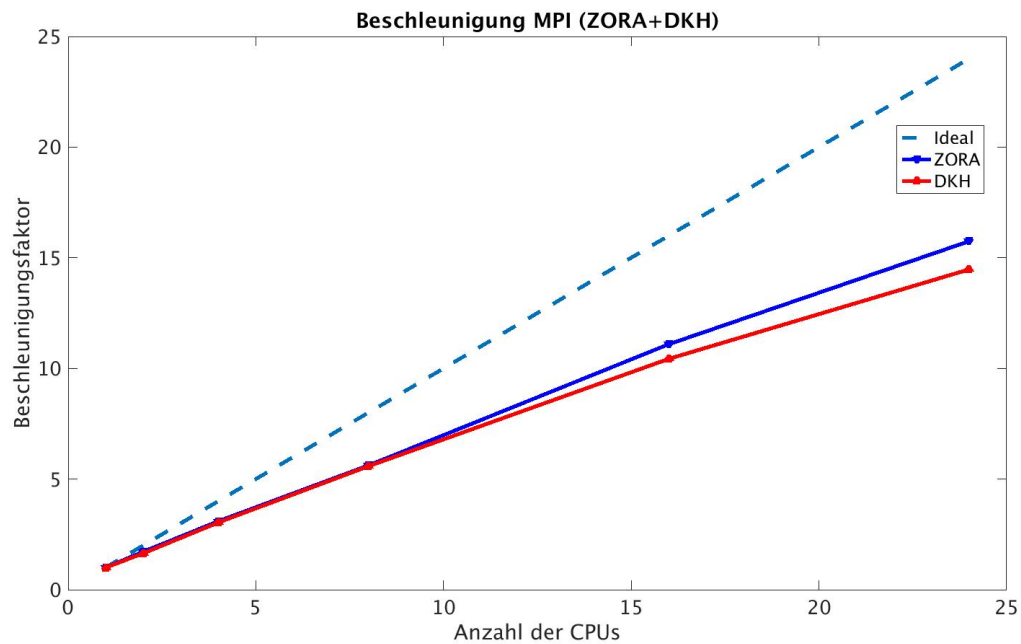
**Abb. 4.4:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH-Rechnungen, MPI)

Für die y-Achse der Abbildungen 4.3 und 4.4 wurde die Wall-Zeit des entsprechenden „Nullpunktes“ (eine CPU) durch die Wall-Zeit der korrespondierenden Rechnung geteilt.

Man kann erkennen, dass wir keine „perfekte“ (ergo lineare) Beschleunigung erreichen. An dieser Stelle soll allerdings noch einmal betont werden, dass dies nicht der ausschlaggebende Punkt der MPI-Implementierung war: Wie bereits beschrieben ist der eigentliche Zweck des MPI-Teils die Möglichkeit, die Datengesamtmenge über die verschiedenen Knoten verteilen zu können. Dies ist für die Berechnung von großen Molekülen auf modernen Systemen mit moderatem Hauptspeicher von entscheidender Bedeutung. Der MPI-Code ist daher in erster Linie gar nicht zur Beschleunigung der Rechnung gedacht; obwohl dies ein wichtiger Aspekt ist, so ist die richtige Handhabung des Speichers – und damit die generelle Möglichkeit, die Rechnung überhaupt durchführen zu können – insgesamt bedeutender. Die eigentliche Beschleunigung wird durch die Verwendung von OMP realisiert.

Um die beiden Ergebnisse besser vergleichen zu können werden beide Ergebnisse im Folgenden in einem einzigen Diagramm wiedergegeben:



**Abb. 4.5:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA (blau) und DKH (rot), MPI)

Die verschiedenen Rechnungen weisen ein nahezu identisches Verhalten auf; etwaige Unterschiede zwischen ZORA und DKH beruhen auf der Verwendung von unkontra-  
hierten Basen bei DKH. Diese verlängern – bedingt durch Integralsymmetrie – die  
Rechenzeit für die Zweielektronenintegrale.

Nachdem bisher der OMP- und MPI-Teil gesondert betrachtet wurde soll das Augen-  
merk nun auf der Gesamtbeschleunigung liegen; daher liegt der Fokus nun auf der  
Gesamtzahl der Prozesse (MPI-Prozesse · OMP-Prozesse):

**Tab. 4.13:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 2 Prozesse [1 MPI · 2 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	412.215,6 (100,0%)	206.172,0 (100,0%)	2,0
Erste Transformation	381.749,5 (92,6%)	190.846,3 (92,6%)	2,0
Zweite Transformation	14.415,7 (3,5%)	7.200,6 (3,5%)	2,0
Dritte Transformation	4.471,6 (1,1%)	2.294,4 (1,1%)	1,9
Vierte Transformation	10.659,5 (2,6%)	5.369,6 (2,6%)	2,0
Korrelationsenergie	914,5 (0,2%)	457,2 (0,2%)	2,0

**Tab. 4.14:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 4 Prozesse [2 MPI · 2 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	238.765,5 (100,0%)	119.472,0 (100,0%)	2,0
Erste Transformation	222.664,7 (93,3%)	111.253,8 (93,1%)	2,0
Zweite Transformation	7.392,3 (3,1%)	3.692,5 (3,1%)	2,0
Dritte Transformation	2.277,0 (1,0%)	1.151,5 (1,0%)	2,0
Vierte Transformation	5.146,7 (2,2%)	2.616,2 (2,2%)	2,0
Korrelationsenergie	942,6 (0,4%)	473,0 (0,4%)	2,0
Wartezeit	337,3 (0,1%)	281,1 (0,2%)	1,2

**Tab. 4.15:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 8 Prozesse [2 MPI · 4 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	258.772,5 (100,0%)	71.565,5 (100,0%)	3,6
Erste Transformation	230.677,6 (89,1%)	57.702,3 (80,6%)	4,0
Zweite Transformation	8.449,8 (3,3%)	2.111,5 (3,0%)	4,0
Dritte Transformation	3.090,2 (1,2%)	796,9 (1,1%)	3,9
Vierte Transformation	6.135,2 (2,4%)	1.605,8 (2,2%)	3,8
Korrelationsenergie	1.205,0 (0,5%)	315,6 (0,4%)	3,8
Wartezeit	9.206,2 (3,6%)	9.029,5 (12,6%)	1,0

**Tab. 4.16:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 16 Prozesse [4 MPI · 4 OMP]))

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	131.249,9 (100,0%)	33.105,5 (100,0%)	4,0
Erste Transformation	121.532,8 (92,6%)	30.362,3 (91,7%)	4,0
Zweite Transformation	3.675,7 (2,8%)	918,1 (2,8%)	4,0
Dritte Transformation	1.355,4 (1,0%)	339,1 (1,0%)	4,0
Vierte Transformation	3.138,4 (2,4%)	851,0 (2,6%)	3,7
Korrelationsenergie	985,9 (0,8%)	247,0 (0,7%)	4,0
Wartezeit	554,0 (0,4%)	384,7 (1,2%)	1,4

**Tab. 4.17:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 24 Prozesse [8 MPI · 3 OMP]))

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	69.519,5 (100,0%)	23.507,9 (100,0%)	3,0
Erste Transformation	63.500,4 (91,3%)	21.149,1 (90,0%)	3,0
Zweite Transformation	1.830,1 (2,6%)	609,5 (2,6%)	3,0
Dritte Transformation	627,1 (0,9%)	208,9 (0,9%)	3,0
Vierte Transformation	2.015,6 (2,9%)	730,5 (3,1%)	2,8
Korrelationsenergie	928,5 (1,3%)	309,9 (1,3%)	3,0
Wartezeit	611,7 (0,9%)	496,9 (2,1%)	1,2

**Tab. 4.18:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 32 Prozesse [4 MPI · 8 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	134.323,1 (100,0%)	22.256,7 (100,0%)	6,0
Erste Transformation	116.158,0 (86,5%)	14.513,8 (65,2%)	8,0
Zweite Transformation	4.474,9 (3,3%)	558,9 (2,5%)	8,0
Dritte Transformation	1.934,1 (1,4%)	243,4 (1,1%)	7,9
Vierte Transformation	3.759,0 (2,8%)	553,1 (2,5%)	6,8
Korrelationsenergie	1.378,1 (1,0%)	173,9 (0,8%)	7,9
Wartezeit	6.598,6 (4,9%)	6.210,0 (27,9%)	1,1

**Tab. 4.19:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA, 64 Prozesse [8 MPI · 8 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	80.482,5 (100,0%)	19.059,4 (100,0%)	4,2
Erste Transformation	62.685,2 (77,9%)	7.829,9 (41,1%)	8,0
Zweite Transformation	2.205,0 (2,7%)	275,4 (1,4%)	8,0
Dritte Transformation	922,2 (1,1%)	115,2 (0,6%)	8,0
Vierte Transformation	2.621,6 (3,3%)	415,5 (2,2%)	6,3
Korrelationsenergie	1.370,2 (1,7%)	172,7 (0,9%)	7,9
Wartezeit	10.656,7 (13,2%)	10.246,2 (53,8%)	1,0

In den meisten Fällen ist weiterhin die erste Transformation der zeitintensivste Schritt. Einzig im letzten Beispiel nimmt diesen Platz die Wartezeit ein. Generell ist diese nicht nur von der Anzahl und Geschwindigkeit der beteiligten Prozesse sowie der zu übertragenden Datenmenge abhängig, sondern auch von der aktuellen Auslastung des Netzwerkes. Dabei gilt es zu bedenken, dass eine Netzwerkauslastung im laufenden Betrieb – während viele weitere Nutzer Gebrauch des Rechenclusters machen – nahezu unmöglich auf einen konstanten Wert gebracht werden kann; daher ist dieser Faktor immer von der aktuellen Situation abhängig. Eine „objektive“ Beschleunigung kann es daher nicht geben. Erneut ist nicht ganz klar, woher die Abweichung zwischen

CPU- und Wall-Zeit bei der Wartezeit resultiert.

Für die nachfolgenden DKH-Rechnungen wurde die Gesamtrechnenzeit für 2 Prozesse anhand der ersten zehn Iterationslaufzeiten abgeschätzt.

**Tab. 4.20:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 4 Prozesse [2 MPI · 2 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	754.936,9 (100,0%)	378.113,3 (100,0%)	2,0
Erste Transformation	672.730,9 (89,1%)	336.202,6 (88,9%)	2,0
Zweite Transformation	38.755,0 (5,1%)	19.360,6 (5,1%)	2,0
Dritte Transformation	7.371,1 (1,0%)	3.800,1 (1,0%)	1,9
Vierte Transformation	31.855,4 (4,2%)	16.186,9 (4,3%)	2,0
Korrelationsenergie	3.258,6 (0,4%)	1.655,6 (0,4%)	2,0
Wartezeit	952,6 (0,1%)	898,1 (0,2%)	1,1

**Tab. 4.21:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 8 Prozesse [2 MPI · 4 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	790.216,2 (100,0%)	198.822,7 (100,0%)	4,0
Erste Transformation	698.790,0 (88,4%)	174.757,5 (87,9%)	4,0
Zweite Transformation	44.024,6 (5,6%)	10.996,2 (5,5%)	4,0
Dritte Transformation	8.875,2 (1,1%)	2.395,6 (1,2%)	3,7
Vierte Transformation	33.741,1 (4,3%)	8.781,3 (4,4%)	3,8
Korrelationsenergie	3.700,2 (0,5%)	977,8 (0,5%)	3,8
Wartezeit	1.065,1 (0,1%)	904,4 (0,5%)	1,2

**Tab. 4.22:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 16 Prozesse [4 MPI · 4 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	445.992,8 (100,0%)	112.920,5 (100,0%)	3,9
Erste Transformation	397.836,0 (89,2%)	99.489,8 (88,1%)	4,0
Zweite Transformation	21.678,5 (4,9%)	5.414,7 (4,8%)	4,0
Dritte Transformation	4.316,3 (1,0%)	1.147,1 (1,0%)	3,8
Vierte Transformation	17.126,1 (3,8%)	4.605,4 (4,1%)	3,7
Korrelationsenergie	3.544,2 (0,8%)	949,3 (0,8%)	3,7
Wartezeit	1.472,6 (0,3%)	1.304,4 (1,2%)	1,1

**Tab. 4.23:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 24 Prozesse [8 MPI · 3 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	235.423,4 (100,0%)	79.738,1 (100,0%)	3,0
Erste Transformation	208.492,6 (88,6%)	69.473,6 (87,1%)	3,0
Zweite Transformation	10.449,8 (4,4%)	3.480,0 (4,4%)	3,0
Dritte Transformation	2.153,5 (0,9%)	729,9 (0,9%)	3,0
Vierte Transformation	9.447,5 (4,0%)	3.435,2 (4,3%)	2,8
Korrelationsenergie	3.282,4 (1,4%)	1.140,0 (1,4%)	2,9
Wartezeit	1.580,1 (0,7%)	1.469,3 (1,8%)	1,1

**Tab. 4.24:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 32 Prozesse [4 MPI · 8 OMP])

Schritt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	456.645,5 (100,0%)	76.735,8 (100,0%)	6,0
Erste Transformation	376.736,9 (82,5%)	47.160,5 (61,5%)	8,0
Zweite Transformation	25.884,7 (5,7%)	3.233,0 (4,2%)	8,0
Dritte Transformation	6.054,0 (1,3%)	853,6 (1,1%)	7,1
Vierte Transformation	21.351,3 (4,7%)	3.075,6 (4,0%)	6,9
Korrelationsenergie	4.361,1 (1,0%)	600,4 (0,8%)	7,3
Wartezeit	22.205,8 (4,9%)	21.802,1 (28,4%)	1,0

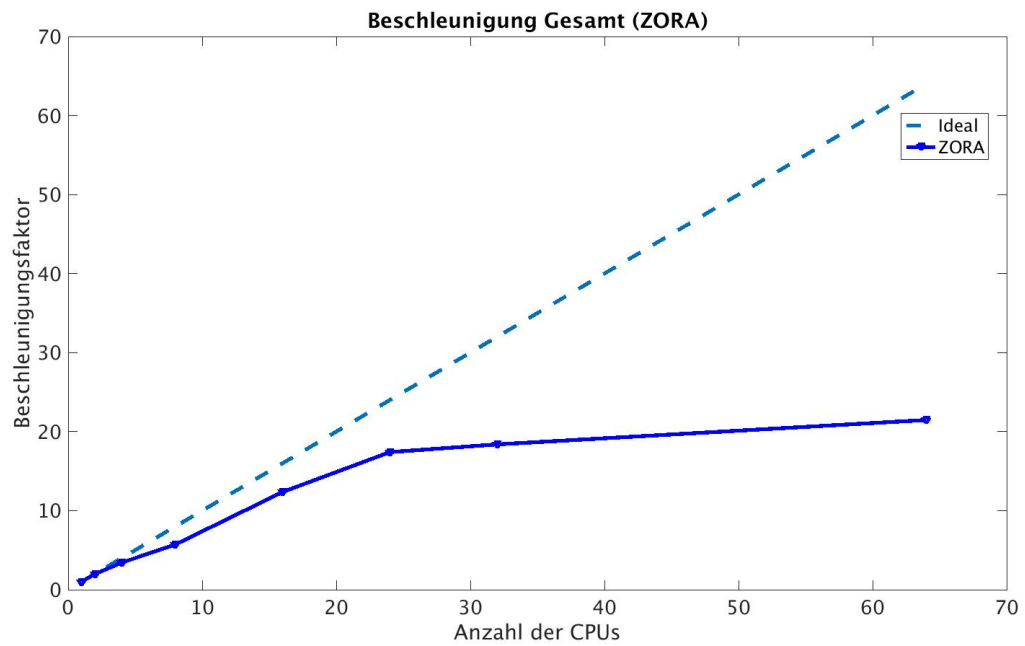
**Tab. 4.25:** Laufzeiten und Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH6, 64 Prozesse [8 MPI · 8 OMP])

Gesamt	CPU-Zeit/s	Wall-Zeit/s	Beschleunigung
Gesamt	262.816,2 (100,0%)	61.856,3 (100,0%)	4,2
Erste Transformation	198.243,8 (75,4%)	24.793,1 (40,1%)	8,0
Zweite Transformation	12.466,5 (4,7%)	1.557,0 (2,5%)	8,0
Dritte Transformation	3.106,7 (1,2%)	407,8 (0,7%)	7,6
Vierte Transformation	11.481,3 (4,4%)	1.836,6 (3,0%)	6,3
Korrelationsenergie	4.396,9 (1,7%)	615,1 (1,0%)	7,1
Wartezeit	33.069,1 (12,6%)	32.636,0 (52,8%)	1,0

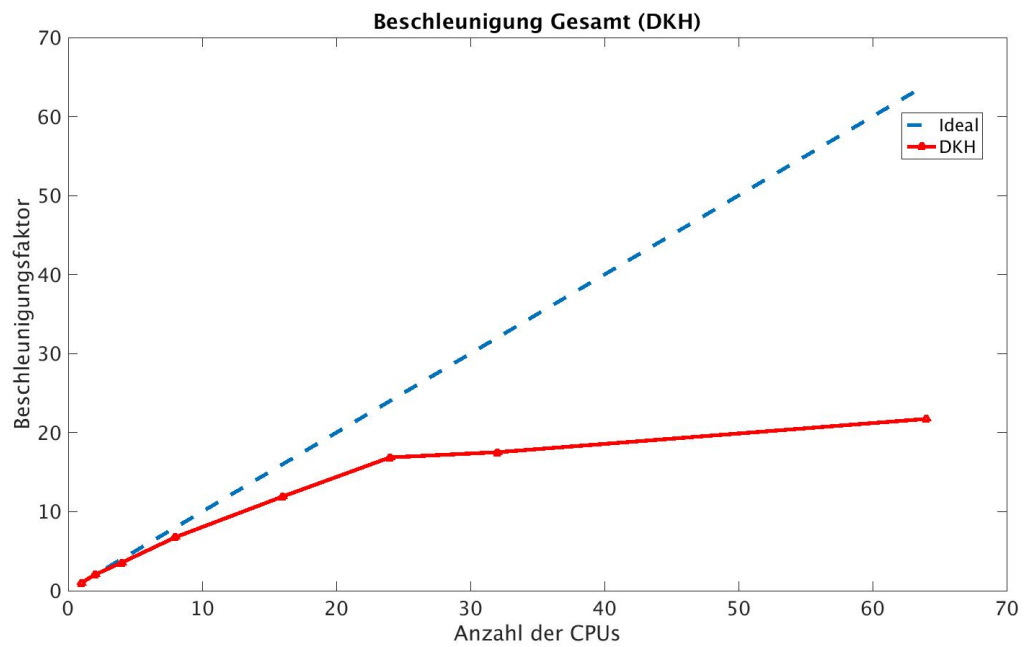
Für den OMP-Teil können die selben Schlussfolgerungen wie im Falle des Fe<sub>4</sub>R gezogen werden; es wird daher darauf verzichtet, diese explizit zu wiederholen. Für die Wartezeiten wurden die entsprechenden Beobachtungen bereits bei den ZORA Rechnungen kommentiert.

Für die Beschleunigungen im Falle des PNOMSN (MPI+OMP) ergeben sich folglich (mit  $z \text{ CPUs} = x \text{ MPI} \cdot y \text{ OMP}$ )

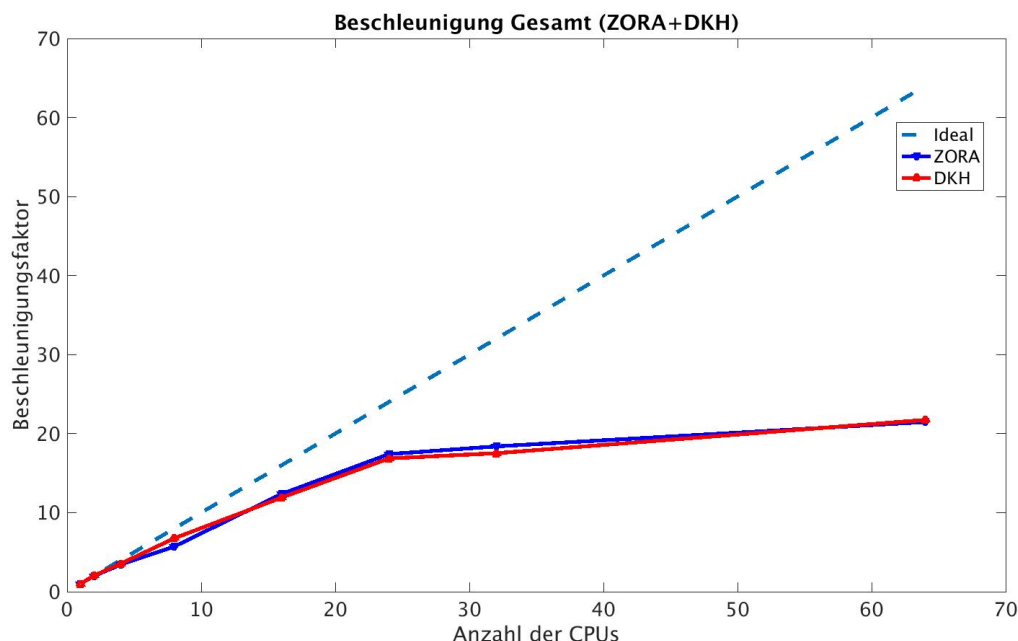
**Abb. 4.6:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA-Rechnungen, MPI+OMP)



**Abb. 4.7:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (DKH-Rechnungen, MPI+OMP)





**Abb. 4.8:** Beschleunigungsfaktoren für PNOMSN (ZORA (blau) und DKH (rot), MPI+OMP)

Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie im Falle der reinen MPI-Parallelisierung; der Abfall des Beschleunigungsanstieges ab 32 CPUs beruht auf Zunahme der Wartezeit, bedingt durch die Notwendigkeit von clusterübergreifender Kommunikation über das Netzwerk. Die Diskussion, warum man insgesamt keine lineare Skalierung erhält soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Insgesamt zeigt sich aber eine sehr zufriedenstellende Beschleunigung der Rechnungen, gepaart mit der Möglichkeit, nun bisher zu große Moleküle abarbeiten zu können.

#### 4.1.5 Zwischenfazit

Die erhaltenen Beschleunigungen zeigen deutlich auf, dass die Hybridparallelisierung wie gewünscht arbeitet. Besonders der OMP-Teil weist einen hervorragenden Effektivitätsgrad auf, während der MPI-Teil – im Rahmen seiner Möglichkeiten – ebenfalls einen guten Einfluss ausübt. Weiterhin wurde die Notwendigkeit eines schnellen Netzwerkes deutlich, um eine schnelle Prozess-Prozess Kommunikation zu ermöglichen. Mit dem so entwickelten Algorithmus ist es nun möglich, quasirelativistische MP2-Energien für große Moleküle in einer annehmbaren Zeit zu erhalten.

## 4.2 Elektronenaffinität

### 4.2.1 Superhalogene

Innerhalb der Elemente des Periodensystems besitzen die Halogene die höchste Elektronegativität und somit auch die höchste Elektronenaffinität (EA, d.i. die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand eines neutralen Atoms/Moleküls und dem Grundzustand des entsprechenden negativ geladenen Ions<sup>[73]</sup>, welche für eben diese zwischen 3,0 und 3,6 eV liegt<sup>[64]</sup>). Es konnte allerdings gezeigt werden<sup>[65,66]</sup>, dass Moleküle aus einem Metallzentralatom, welches von mehreren Halogenatomen umgeben ist, eine EA aufweisen können, die über der der Halogene liegt<sup>[114]</sup>. Für Systeme mit einer derart hohen EA wurde 1981 der Begriff „Superhalogen“ eingeführt<sup>[67]</sup>. Diese Spezies ist für die Chemie von großer Bedeutung, da sie zur Oxidation von Systemen mit hohen Ionisierungspotentialen (wie z.B. O<sub>2</sub> bzw. Xe) oder zur Synthese von ungewöhnlichen chemischen Systemen (z.B. das erstmals von Bartlett hergestellte Salz XePtF<sub>6</sub><sup>[68,69]</sup>) verwendet werden kann<sup>[70]</sup>.

Verständlicherweise gibt es seit den frühen 1980ern auch theoretische Ansätze zur Identifizierung neuer Superhalogene. Viele dieser Arbeiten beruhen allerdings auf der Anwendung der (einkomponentigen) DFT, so dass im Rahmen dieser Arbeit der Frage nachgegangen wurde, welchen Einfluss relativistische Effekte auf die EA besitzen und ob es mit einer wellenbasierten Methode möglich ist, genauere Abschätzungen für die entsprechenden Werte zu erhalten.

### 4.2.2 Methode

Die (vertikale) Elektronenaffinität berechnet sich einfach als Differenz der Gesamtenergie zwischen der anionischen und der neutralen Spezies, wobei beide die Struktur des neutralen Grundzustandes besitzen<sup>[71]</sup>. In dieser Arbeit steht folglich eine negative Elektronenaffinität für einen anionischen Zustand mit einer niedrigeren Energie als der neutrale Grundzustand. In den Rechnungen wurde der zweikomponentige ZORA- bzw. DKH4-Hamiltonoperator verwendet. Für beide Hamiltonoperatoren wurden Modellpotentiale verwendet: Bei ZORA wurde so die Eichinvarianz sichergestellt<sup>[89]</sup>, bei DKH konnte auf diese Weise der so genannte „picture change effect“ korrigiert werden<sup>[72]</sup>. Die verwendeten Basissätze, bei denen es sich um angepasste einkomponentige Basen handelt, werden im Anhang aufgeführt. Korreliert wurden jeweils nur die Valenzelektronen; die genaue Anzahl der entsprechenden Rumpfelektronen wird explizit

angegeben. Die Geometrie des Grundzustandes der Moleküle wurde (unter Verwendung des Bernyalgorithmus<sup>[96]</sup>, welcher implementiert ist im Programmpaket Gaussian 09<sup>[97]</sup>) via einkomponentiger DFT mit TZVP-Basisatz<sup>[98]</sup> und den B3LYP<sup>[99–101]</sup>, BLYP<sup>[100,101,106]</sup>, BP<sup>[102,103]</sup>, PBE<sup>[104]</sup> und PBE0<sup>[105]</sup> Funktionalen errechnet. Bei der eigentlichen Rechnung wurden strenge Konvergenzkriterien ( $10^{-9}$  bzw.  $10^{-8}$ ) sowohl für die Energie- als auch die Dichtekonvergenz gewählt.

## 4.3 Atome

Um eine erste Einschätzung der Zuverlässigkeit dieser Methode für EA zu erhalten wurden Rechnungen an Atomen durchgeführt und die erhaltenen Daten mit den entsprechenden Literaturwerten<sup>[74]</sup> verglichen. Um einen Eindruck von der Bedeutung der Elektronenkorrelation auf die Elektronenaffinität zu erhalten werden die HF- und MP2-Ergebnisse gesondert aufgelistet.

### 4.3.1 Au

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.26:** Vergleich der berechneten EA des Goldes mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-0,611	-0,441	-2,308
MP2	54	-2,385	-2,416	-2,308

Bei Festlegung der Anzahl der Rumpfelektronen wurde von der vorhergehenden Edelgaskonfiguration des Xenons ausgegangen.

Die Übereinstimmung zwischen den MP2-Werten und dem Experiment sind sehr gut: Die Abweichung zwischen ZORA und DKH4 ist mit 0,031 eV als vernachlässigbar anzusehen, ebenso der Unterschied zu dem Literaturwert mit einer Abweichung von 3 bzw. 4%. Interessanterweise überschätzt MP2 in diesem Beispiel betragsmäßig die EA; dies wird sonst nur noch bei Fluor beobachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden auch die reinen HF-Werte mit aufgeführt; es ist deutlich erkennbar, dass die Elektronenkorrelationen (erwartungsgemäß) einen wesentlichen Anteil an der gemessenen

Elektronenaffinität besitzt. Das Anion wird dadurch stärker abgesenkt als die neutrale Spezies, da ersteres mehr Elektronen besitzt. Dies resultiert in einer höheren Energiedifferenz der beiden Zustände.

### 4.3.2 At

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.27:** Vergleich der berechneten EA des Astats mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-1,34	-2,80
MP2	78	-2,24	-2,80
MP2	68	-2,37	-2,80

Da keine kontrahierten Allelektronenbasen für At vorliegen wurde nur die DKH-Methode verwendet.

Die MP2-Rechnungen ergeben für Astat eine Elektronenaffinität, die immerhin 80% des tatsächlichen Wertes entspricht; unter Berücksichtigung der 5d-Elektronen erhöht sich dies auf 85%. Besonders auffällig ist die Differenz zum Hartree-Fock-Wert, der nur 50% des tatsächlichen wiedergibt.

### 4.3.3 Br

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.28:** Vergleich der berechneten EA des Broms mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-2,091	-2,080	-3,365
MP2	28	-3,194	-3,184	-3,365
MP2	18	-3,249	-3,239	-3,365

Abhängig von der Anzahl der Rumpfelektronen beträgt die Abweichung der MP2-Werte zum Literaturwert 4 bzw. 5%. Die Einbeziehung der 3d-Elektronen in die Korrelation wirkt sich folglich nur geringfügig aus. Die Abweichung zwischen ZORA und DKH sind minimal. Erneut hat die Korrelation einen deutlichen Anteil an der Elektronenaffinität.

#### 4.3.4 Cl

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.29:** Vergleich der berechneten EA des Chlors mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-2,343	-2,413	-3,617
MP2	10	-3,505	-3,543	-3,617

Die Abweichungen zum Literaturwert liegen bei 2 bis 3%, die Unterschiede der verschiedenen Hamiltonoperatoren und Basissätze sind vernachlässigbar. Die Korrelation liefert wieder wichtige Beiträge zur Elektronenaffinität.

#### 4.3.5 F

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.30:** Vergleich der berechneten EA des Fluors mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-1,186	-1,180	-3,339
MP2	2	-3,578	-3,544	-3,339

Besonders auffällig in diesem Beispiel ist, dass die MP2-Daten betragsmäßig größer sind als die aus der Literatur; die Rechnungen überschätzen – wie beim Gold – die

EA. Allerdings sind die Abweichungen mit knapp 7% nicht als dramatisch anzusehen. Ansonsten lassen sich die bisherigen Feststellungen wiederholen.

### 4.3.6 I

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.31:** Vergleich der berechneten EA des Iods mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
Hartree-Fock	-	-1,995	-1,911	-3,059
MP2	46	-2,886	-2,836	-3,059
MP2	36	-2,980	-2,931	-3,059

Die Abweichungen bei 46 Rumpfelektronen liegen bei ca. 7 bis 8%, was durch Einbeziehung der 4d-Elektronen (36 Rumpfelektronen) auf gut 3% gesenkt werden kann. Die bisherigen Schlüsse lassen sich auch in diesem Fall ziehen.

### 4.3.7 Re

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 4.32:** Vergleich der berechneten EA des Rheniums mit den Literaturwerten

Methode	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
HF	-	-0,41	0,35	-0,16
MP2	54	-1,62	-0,71	-0,16

In dieser Rechnung wird die EA von MP2 deutlich überschätzt; vor allem der ZORA-Wert liegt betragsmäßig viel zu hoch. Interessanterweise liegt die DKH-EA zwar 50% unterhalb des ZORA-Pendants, aber immer noch betragsmäßig weit über den Literaturdaten. Eine ähnliche Situation ergibt sich für die HF-Rechnungen, wobei die DKH-EA sogar ein positives Vorzeichen aufweist. Wahrscheinlich liegt die Ursache in

der relativ geringen tatsächlichen Elektronenaffinität; möglicherweise überschätzen die theoretischen Daten in diesem Beispiel die beteiligten Effekte. Eine weitere Ursache ist vermutlich der Umstand, dass HF schwach gebundene Zustände nur unzureichend wiedergeben kann.

### 4.3.8 Zwischenfazit

Die Ergebnisse der Atomrechnungen zeigen in den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Elektronenaffinitäten. Erfreulicherweise ist auch die Wahl der Methode (DKH oder ZORA) sowie der Rumpfelektronen in den meisten Fällen ohne größeren Belang, da fast immer vergleichbare Zahlen erhalten werden. Einzig die hohe Abweichung bei Rhenium trübt das Gesamtbild; es scheint, dass betragsmäßig kleine Elektronenaffinitäten nur unzureichend wiedergegeben werden können, da vermutlich die beteiligten Effekte von der Störungstheorie überschätzt werden. Außerdem gilt es zu bedenken, dass HF schwach gebundene Systeme nur unzureichend beschreiben kann. Da im Folgenden aber Moleküle mit hohen EA-Werten behandelt werden sollen fällt dies für diese Untersuchung nicht weiter ins Gewicht.

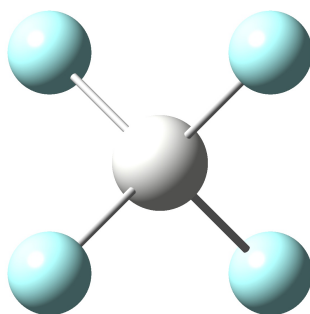
## 4.4 Moleküle

Um einen möglichst genauen Eindruck der Aussagekraft der EA-Berechnung via `tcamp2` zu erhalten wurden im Anschluss Rechnungen an kleineren Molekülen durchgeführt und diese Daten mit experimentellen bzw. theoretischen Werten verglichen. Die Methodik und Vorgehensweise ist die selbe wie im Fall der Atomrechnungen. Da bereits im vorhergehenden Abschnitt die Bedeutung der Elektronenkorrelation deutlich gemacht wurde wird hier darauf verzichtet, die HF-Ergebnisse anzugeben; es werden nur die MP2-Daten präsentiert.

### 4.4.1 $\text{ScF}_4$

$\text{ScF}_4$  besitzt gemäß Geometrieoptimierung für jedes verwendete Funktional die Punktgruppe  $T_d$ . Der errechnete Wert für einkomponentiges Hybrid-DFT (B3LYP-Funktional) ist (allerdings mit einer angenommenen  $C_{2v}$  Struktur)  $-7,16 \text{ eV}^{[75]}$ . Für die B3LYP-Struktur wurde weiterhin eine einkomponentige MP2-Rechnung (mit dem ZORA- bzw.

DKH-Basissatz, aber einem nichtrelativistischen Hamiltonoperator) durchgeführt, um den Einfluss relativistischer Effekte besser untersuchen zu können.



**Abb. 4.9:**  $\text{ScF}_4$

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt; das angegebene Funktional bezieht sich dabei nur auf den vorangegangenen Schritt der Geometrieoptimierung:

**Tab. 4.33:** Vergleich der berechneten EA des  $\text{ScF}_4$

Geometrieoptimierung	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV
B3LYP	26	-9,73	-9,73
BLYP	26	-9,76	-9,76
BP	26	-9,73	-9,73
PBE	26	-9,73	-9,74
PBE0	26	-9,71	-9,71
B3LYP (1c)	26	-9,71	-9,43

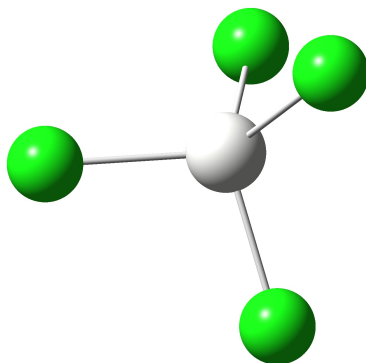
Die 2c-MP2 Werte übersteigen betragsmäßig ihre DFT-Pendants; dies könnte mit der unterschiedlichen Geometrie für den elektronischen Grundzustand zusammenhängen. Bedenkt man allerdings, dass beim folgenden Beispiel  $\text{ScCl}_4$  die 1c-DFT-Werte



den tatsächlich Wert betragsmäßig unterschätzen liegt die Vermutung nahe, dass dies auch hier der Fall sein könnte. Leider liegen für dieses Molekül bisher keine experimentellen Daten vor, die Licht in diese Angelegenheit bringen könnten. Insgesamt ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die verwendete Methode bzw. Geometrie. Wie aus den Werten der einkomponentigen Rechnung ersichtlich ist spielen relativistische Effekte nur eine sehr untergeordnete Rolle; einzig die DKH-Daten weichen geringfügig von ihren 2c-Pendants ab.

#### 4.4.2 $\text{ScCl}_4$

Die Geometrieoptimierung für  $\text{ScCl}_4$  ergab (unabhängig vom Funktional) eine Struktur der Punktgruppe  $C_1$ . Interessanterweise wurde in einer anderen Arbeit<sup>[75]</sup> – aus der auch der Literaturwert entnommen wurde – für den Grundzustand eine  $C_{2v}$  Struktur errechnet. Um den Einfluss der Geometrie auf die EA genauer untersuchen zu können wurde zusätzlich eine Geometrie mit  $D_{2d}$  bzw.  $C_2$  Symmetrie berechnet. Für die  $D_{2d}$  wurde weiterhin eine einkomponentige MP2-Rechnung (mit dem ZORA- bzw. DKH-Basissatz, aber einem nichtrelativistischen Hamiltonoperator) durchgeführt, um den Einfluss relativistischer Effekte besser untersuchen zu können.



**Abb. 4.10:**  $\text{ScCl}_4$

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt; das angegebene Funktional bezieht sich dabei nur auf den vorangegangenen Schritt der Geometrieoptimierung:

**Tab. 4.34:** Vergleich der berechneten EA des  $\text{ScCl}_4$ 

Geometrie	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV	Experimentell/eV
B3LYP	38	-7,44	-7,50	-7,14
BLYP	38	-7,46	-7,53	-7,14
BP	38	-7,19	-7,50	-7,14
PBE	38	-7,43	-7,50	-7,14
PBE0	38	-2,90	-2,78	-7,14
$D_{2d}$	38	-6,97	-7,21	-7,14
$C_2$	38	-7,36	-7,47	-7,14
$C_2$ (1c-MP2)	38	-5,60	-5,50	-7,14
$C_2$ (2c-HF)	38	-6,69	-6,69	-7,14

Wie im Falle des  $\text{ScF}_4$  sind die hier berechneten Zahlen betragsmäßig größer als die der Vergleichspublikation (-6,11 eV). Die Daten weisen einige Besonderheiten auf: Zum einen besteht ein starker Kontrast zwischen den Werten, die aus der PBE0-Struktur hervorgehen, und den restlichen; die Ursache hierfür ist, dass sich die PBE0-Struktur (in Bezug auf Bindungsabstände und -winkel) deutlich von den restlichen unterscheidet. Weiterhin fällt auf, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem ZORA-BP-Wert und dem experimentellen besteht; da aber der entsprechende DKH-Wert im Bereich der restlichen liegt scheint es sich hierbei eher um eine zufällige Übereinstimmung zu handeln. Auch wenn die meisten Daten (mit Ausnahme von PBE0) den tatsächlichen Wert betragsmäßig überschätzen weisen sie mit einer Abweichung von knapp 5% dennoch eine gute Übereinstimmung auf; besonders im Vergleich zu den Vergleichsmethoden. Eine besonders niedrige Abweichung ergibt sich dabei für die  $D_{2d}$ -Struktur, was den Einfluss der verwendeten Struktur erneut unterstreicht. Die  $C_2$ -Struktur hingegen liefert Werte, die denen der  $C_1$ -Geometrie entsprechen. Ohne relativistische Effekte liegen die Abweichungen bei etwa 22%; ohne Relativistik wird die EA folglich deutlich unterschätzt. Wird hingegen auf quasirelativistischem HF-Niveau gerechnet ergeben sich (für die  $C_2$ -Geometrie) Abweichungen von knapp 6%;

die Elektronenkorrelation weist in diesem Fall folglich eine geringere Bedeutung als die Relativistik auf.

### 4.4.3 NaCl<sub>2</sub>

NaCl<sub>2</sub> besitzt die Punktgruppe D<sub>∞h</sub>. Der errechnete Wert für einkomponentiges MP2 (6-311++G(d)-Basis) ist -5,455 eV bzw. -5,753 eV (6-311G(3df)-Basis)<sup>[70]</sup>. Die experimentelle Elektronenaffinität beläuft sich auf -5,86(± 0,06) eV<sup>[70]</sup>.



**Abb. 4.11:** NaCl<sub>2</sub>

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt; das angegebene Funktional bezieht sich dabei nur auf den vorangegangenen Schritt der Geometrieoptimierung:

**Tab. 4.35:** Vergleich der berechneten EA des NaCl<sub>2</sub>

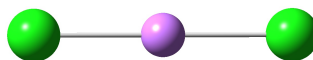
Geometrieoptimierung	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV
B3LYP	22	-5,85	-5,85
BLYP	22	-5,85	-5,85
BP	22	-5,85	-5,85
PBE	22	-5,85	-5,85
PBE0	22	-5,85	-5,85

Der Literaturwert kann nahezu perfekt wiedergegeben werden; gegenüber den einkomponentigen Rechnungen ist eine merkliche Verbesserung der Werte festzustellen. Die

verschiedenen Geometrien bzw. Methoden haben dabei keinen merklichen Einfluss auf die errechnete Höhe der EA.

#### 4.4.4 $\text{LiCl}_2$

$\text{LiCl}_2$  besitzt wie  $\text{NaCl}_2$  die Punktgruppe  $D_{\infty h}$ . Der errechnete Wert für einkomponentiges MP2 (6-311++G(d)-Basis) ist -5,568 eV bzw. -5,858 eV (6-311G(3df)-Basis)<sup>[70]</sup>. Die experimentelle Elektronenaffinität beläuft sich auf -5,92(± 0,04) eV<sup>[70]</sup>.



**Abb. 4.12:**  $\text{LiCl}_2$

Die entsprechenden Daten werden in der folgenden Tabelle aufgeführt; das angegebene Funktional bezieht sich dabei nur auf den vorangegangenen Schritt der Geometrieoptimierung:

**Tab. 4.36:** Vergleich der berechneten EA des  $\text{LiCl}_2$

Geometrieoptimierung	Anzahl Rumpfelektronen	ZORA/eV	DKH4/eV
B3LYP	20	-5,90	-6,48
BLYP	20	-5,89	-6,48
BP	20	-5,89	-6,47
PBE	20	-5,89	-6,48
PBE0	20	-5,90	-6,48

Auffällig ist der große Unterschied zwischen DKH und ZORA. Ersteres überschätzt die EA um etwa 0,5 eV. ZORA liefert eine sehr gute Übereinstimmung, die allerdings

betragsmäßig nur unwesentlich über der einkomponentigen Rechnung mit 6-311G(3df)-Basis liegt. Ursache hierfür ist vermutlich, dass relativistische Effekte bei Lithium vernachlässigbar sind. Woher die Abweichung zwischen den beiden Methoden stammt ist nicht eindeutig; wahrscheinlich ist dies eine Folge der unterschiedlichen Basissätze.

#### 4.4.5 Zwischenfazit

Wie bereits bei den Atomrechnungen ergibt sich insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Elektronenaffinitäten. Besonders gegenüber den 1c-DFT-Vergleichsrechnungen können mittels `tcmp2` deutlich bessere Daten erhalten werden. Vergleicht man 2c- mit 1c-MP2 zeigt sich ebenfalls die Überlegenheit der erstgenannten Methode; da allerdings die relativistischen Effekte bei den dort untersuchten Molekülen meist nur sehr gering ausfallen sind die Unterschiede hierbei (mit Ausnahme des  $\text{ScCl}_4$ ) weniger gravierend. ZORA und DKH liefern – mit einer Ausnahme – nahezu identische Werte; eine mögliche Ursache für die Abweichung bei  $\text{LiCl}_2$  könnte eine Folge der unterschiedlichen Basissätze sein. Einen wichtigen Einfluss auf die EA besitzt desweiteren die Geometrie, was bei  $\text{ScCl}_4$  deutlich zu Tage trat. In den restlichen Beispielen lieferten die verwendeten Funktionale vergleichbare Geometrien, so dass solche Effekte dort nur geringfügig zum Tragen kamen. Als Fazit lässt sich jedoch festhalten, dass sich die verwendete Methode sehr gut zur Untersuchung und Identifizierung potentieller Superhalogene eignet.

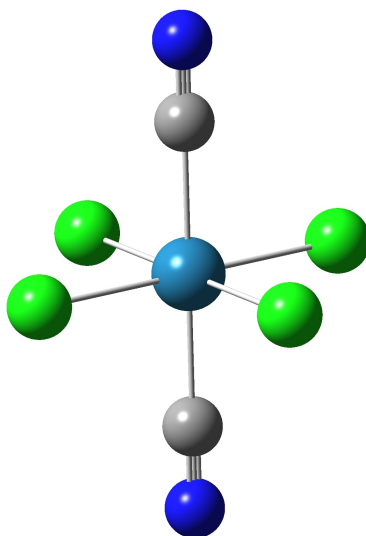
## 4.5 Nullfeldaufspaltung

### 4.5.1 Vorgehensweise

Die untersuchten Moleküle wurden zuerst unter Verwendung des Bernyalgorithmus<sup>[96]</sup> – implementiert im Programmpaket Gaussian 09<sup>[97]</sup> – auf einkomponentigem DFT-Niveau geometrieoptimiert. Hierfür wurde die unkontrahierte Hirao-Nakajima-Basis<sup>[107]</sup> sowie das B3LYP-Funktional<sup>[99–101]</sup> für  $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ,  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ,  $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  und  $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  sowie der gleiche Basissatz mit dem PBE0-Funktional<sup>[105]</sup> für  $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  verwendet. Zusätzlich sind beim Chlorkomplex auch noch die publizierten Bindungslängen verwendet worden. Bei  $\text{ReCl}_6$  wurde ausschließlich mit der veröffentlichten Bindungslänge gerechnet. Für die so optimierten Strukturen wurde anschließend – gemäß dem in Kap. 2.7.4 beschriebenen Vorgehen – die axialen und rhombischen ZFS-Parameter bestimmt. Um die Ausrichtung der Spins zu fixieren wur-

de ein Pseudomagnetfeld – welches nur auf die Spins wirkt – der Stärke 0,001 atomare Magnetfeldeinheiten eingeschaltet. Die verwendeten Basisfunktionen finden sich im Anhang. Wie bereits im Falle der Elektronenaffinitäten wurden für ZORA und DKH Modellpotentiale verwendet.

#### 4.5.2 $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$



**Abb. 4.13:**  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Der oktaedrische Komplex  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  wurde zuerst durch Long et al. synthetisiert und vermessen ( $S=\frac{3}{2}$ ;  $D=-14,4$  1/cm;  $\text{Re-C}=2,1484$  Å;  $\text{Re-Cl}=2,3461$  Å)<sup>[108]</sup>. Das Molekül kann als Baustein für mehrkernige SMM dienen und weist daher ein hohes Potential für zukünftige Forschung auf diesem Gebiet auf. Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen werden im Folgenden aufgelistet (für die MP2-Rechnungen wurden jeweils 116 Rumpfelektronen postuliert (C,N: [He]; Cl: [Ne]; Re: [Xe] 14f<sup>14</sup>); die CN-Gruppen wurden auf die z-Achse gelegt):

**Tab. 4.37:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ 

Geometrie	Methode	D/(1/cm)	E/(1/cm)
Literatur	HF (ZORA)	-12,67	0,44
Literatur	MP2 (ZORA)	7,93	0,60
Literatur	HF (DKH4)	-12,70	0,42
Literatur	MP2 (DKH4)	7,71	0,67
Optimiert (B3LYP)	HF (ZORA)	-17,90	0,62
Optimiert (B3LYP)	MP2 (ZORA)	9,95	0,48
Optimiert (B3LYP)	HF (DKH4)	-18,10	0,59
Optimiert (B3LYP)	MP2 (DKH4)	9,26	0,56

Für ein Molekül der Punktgruppe  $D_{4h}$  ist der  $E$ -Wert eigentlich Null; die Tatsache, dass dies in keiner der Rechnungen wiedergegeben wird deutet auf Effekte höherer Ordnung hin, die im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Die HF-Ergebnisse der Literaturgeometrie reproduzieren den gemessenen D-Wert in guter Übereinstimmung, während die entsprechenden MP2-Werte ein positives D (und einen höheren  $E$ -Wert) postulieren; die MP2 Ergebnisse ergeben somit eine Vorzugsebene in x/y-Richtung, keine Vorzugsrichtung entlang der z-Achse. Bei der optimierten Struktur zeigt sich, dass die Übereinstimmung zwischen Literatur und HF geringer ist als im vorherigen Fall; wieder ergeben die MP2-Rechnungen ein positives D. Ebenfalls auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass MP2 nun einen geringeren  $E$ -Parameter ergibt als HF, im Kontrast zur vorherigen Situation. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Abweichungen zwischen den beiden Strukturen vor allem aus dem HF-Teil kommen, da dieser deutlich empfindlicher auf die Änderung reagiert als MP2. Um einen eventuellen Einfluss der Spinorientierung genauer untersuchen zu können werden im Folgenden die berechneten Erwartungswerte der Spinmomente aufgeführt:

**Tab. 4.38:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , ZORA-Methode (Literaturgeometrie)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,94858	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,94858	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,95271
xy-Richtung	2,08571	2,08571	0,00000
xz-Richtung	2,04063	0,00000	2,13290
yz-Richtung	0,00000	2,04060	2,13293

**Tab. 4.39:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , DKH-Methode (Literaturgeometrie)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,95039	0,00000	-0,00005
y-Richtung	0,00000	2,95039	0,00003
z-Richtung	-0,00005	0,00003	2,95439
xy-Richtung	2,08697	2,08697	-0,00001
xz-Richtung	2,04177	0,00005	2,13417
yz-Richtung	-0,00007	2,04160	2,13433



**Tab. 4.40:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , ZORA-Methode (B3LYP-Struktur)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,93881	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,93881	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,94713
xy-Richtung	2,07903	2,07903	0,00000
xz-Richtung	2,09049	0,00000	2,07354
yz-Richtung	0,00000	2,09049	2,07354

**Tab. 4.41:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , DKH-Methode (B3LYP-Struktur)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,94451	0,00000	0,00000
y-Richtung	-0,00001	2,94450	0,00001
z-Richtung	0,00000	0,00001	2,94976
xy-Richtung	2,08292	2,08292	0,00000
xz-Richtung	2,01829	0,00000	2,14958
yz-Richtung	-0,00001	2,01827	2,14960

Erwartungsgemäß entspricht z.B. bei xy-Ausrichtung der Erwartungswert von  $2S_x$  gerade  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  des Erwartungswertes  $2S_x$  für die x-Richtung (analog y). Während dies im Fall von xy bei allen vorgestellten Beispielen erreicht wird, gilt für die xz- und yz-Ausrichtung, dass die Erwartungswerte der beiden beteiligten Richtungen nicht identisch sind; dies ist darauf zurückzuführen, dass in den obigen Fällen die z-Achse die Vorzugsrichtung des Spins darstellt. Einzig für ZORA mit B3LYP-optimierter Struktur halten sich die Unterschiede in Grenzen. Diese nicht-identische Ausrichtung stellt möglicherweise den Grund für den zu hohen  $E$ -Parameter dar. Allerdings kann dieser

Fakt nicht erklären, warum die HF- und MP2-Werte so deutlich auseinanderliegen und die Störungsmethode ein positives D liefert. Möglicherweise wird die Größe der relativistischen Effekte in diesem Beispiel durch MP2 überschätzt. Eine weitere Möglichkeit – die durch die Abweichungen der Energien in x- (bzw. y-) und xy-Richtung untermauert wird (s. Anhang) – stellt das Auftreten von Spineffekten höherer Ordnung dar, die durch `tcmp2` nicht berücksichtigt werden können.

### 4.5.3 $[\text{ReCl}_6]^{2-}$

Um nach den bisher beobachteten Abweichungen ein Maß für die Güte der Rechnungen an solchen Re-Komplexen zu bekommen wurde im Anschluss das Molekül  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  (zweikomponentig) abgehandelt. Als System mit  $O_h$ -Symmetrie weist es keine Nullfeldaufspaltung auf; als Re-C-Abstand wurde ein Wert von 2,351 Å angenommen<sup>[108]</sup>. Die Anzahl der Rumpfelektronen für MP2 beträgt 128. Zum besseren Vergleich werden neben den ab-initio-Rechnungen auch solche mittels zweikomponentiger DFT-Methodik präsentiert.

**Tab. 4.42:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ 

Methode	Hamiltonoperator	D/(1/cm)	E/(1/cm)
HF	ZORA	1,24	0,00
MP2	ZORA	2,87	0,00
HF	DKH4	1,19	0,00
MP2	DKH4	2,85	0,00
DFT (B3LYP)	ZORA	-0,57	0,00
DFT (BLYP)	ZORA	-0,74	0,00
DFT (BP)	ZORA	-0,84	0,00
DFT (PBE)	ZORA	-0,89	0,00
DFT (PBE0)	ZORA	-0,54	0,00
DFT (B3LYP)	DKH4	-0,61	0,00
DFT (BLYP)	DKH4	-0,80	0,00
DFT (BP)	DKH4	-0,90	0,00
DFT (PBE)	DKH4	-0,98	0,02
DFT (PBE0)	DKH4	-0,60	0,02

In Übereinstimmung mit der Theorie ist der rhombische Parameter in nahezu allen Beispielen gleich Null; eine Ausnahme stellen dabei nur die DKH4-Rechnungen mit den PBE/PBE0 Funktionalen dar. Für den axialen Parameter kann dies allerdings nicht reproduziert werden; während die DFT-Methoden den Wert unterschätzen wird er von den ab-initio Varianten überschätzt. Die größten Abweichungen weist dabei MP2 auf; es scheint folglich tatsächlich der Fall zu sein, dass – zusätzlich zu den Effekten höherer Ordnung – die relativistischen Einflüsse hier überschätzt werden. Ein Unterschied zwischen ZORA und DKH4 auf der anderen Seite ist dagegen – trotz unterschiedlicher Basissätze – nur minimal ausgeprägt. Konzentriert man sich also auf die Größe der Abweichung zwischen HF (welches für diese Systeme mit leichten Elementen gute Näherungen liefert) und MP2 sollte man eine Abschätzung über die Güte der entsprechenden Daten treffen können.

Abschließend soll auch in diesem Beispiel ein Blick auf die Spinerwartungswerte geworfen werden:

**Tab. 4.43:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , ZORA-Methode

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,94262	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,94262	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,94262
xy-Richtung	2,08169	2,08169	0,00000
xz-Richtung	2,08169	0,00000	2,08169
yz-Richtung	0,00000	2,08169	2,08169

**Tab. 4.44:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , DKH-Methode

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,94465	0,00000	-0,00002
y-Richtung	0,00000	2,94465	-0,00002
z-Richtung	0,00001	-0,00001	2,94465
xy-Richtung	2,08309	2,08310	-0,00003
xz-Richtung	2,08310	-0,00001	2,08309
yz-Richtung	-0,00001	2,08310	2,08309

**Tab. 4.45:** Erwartungswerte der Spinnmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , B3LYP (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,87496	0,00000	0,00000
y-Richtung	-0,00000	2,87496	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,87496
xy-Richtung	2,03369	2,03369	0,00000
xz-Richtung	2,03369	0,00000	2,03369
yz-Richtung	0,00000	2,03376	2,03362

**Tab. 4.46:** Erwartungswerte der Spinnmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BLYP (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,85486	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,85486	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,85486
xy-Richtung	2,01961	2,01961	0,00000
xz-Richtung	2,01961	0,00000	2,01961
yz-Richtung	0,00000	2,01957	2,01964

**Tab. 4.47:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BP (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,88629	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,88629	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,88629
xy-Richtung	2,04156	2,04156	0,00000
xz-Richtung	2,04156	0,00000	2,04156
yz-Richtung	0,00000	2,04155	2,04156

**Tab. 4.48:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,88540	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,88540	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,88540
xy-Richtung	2,04093	2,04093	0,00000
xz-Richtung	2,04093	0,00000	2,04093
yz-Richtung	0,00000	2,04092	2,04094

**Tab. 4.49:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE0 (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,90538	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,90538	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,90538
xy-Richtung	2,05495	2,05495	0,00000
xz-Richtung	2,05495	0,00000	2,05495
yz-Richtung	0,00000	2,05503	2,05488

**Tab. 4.50:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , B3LYP (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,87459	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,87458	0,00001
z-Richtung	0,00000	0,00001	2,87458
xy-Richtung	2,03344	2,03344	0,00001
xz-Richtung	2,03344	0,00000	2,03344
yz-Richtung	0,00000	2,03344	2,03344

**Tab. 4.51:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BLYP (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,85322	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,85321	0,00001
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,85321
xy-Richtung	2,01847	2,01847	0,00001
xz-Richtung	2,01847	0,00000	2,01847
yz-Richtung	0,00000	2,01845	2,01847

**Tab. 4.52:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , BP (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,88534	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,88534	0,00001
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,88534
xy-Richtung	2,04090	2,04090	0,00001
xz-Richtung	2,04090	0,00000	2,04090
yz-Richtung	0,00000	2,04089	2,04091



**Tab. 4.53:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,88447	0,00000	0,00002
y-Richtung	0,00000	2,88447	0,00000
z-Richtung	0,00002	0,00000	2,88447
xy-Richtung	2,04028	2,04029	0,00002
xz-Richtung	2,04028	0,00000	2,04028
yz-Richtung	0,00001	2,04027	2,04030

**Tab. 4.54:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , PBE0 (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,90556	0,00000	0,00002
y-Richtung	0,00000	2,90555	0,00000
z-Richtung	0,00001	0,00000	2,90555
xy-Richtung	2,05508	2,05508	0,00002
xz-Richtung	2,05508	0,00000	2,05508
yz-Richtung	0,00001	2,05509	2,05508

Aus den oben aufgeführten Daten lassen sich einige interessante Schlüsse ziehen: Die Werte in den Richtungen xz und yz entsprechen nun nahezu den Erwartungen (isotroper Fall), und es zeigt sich, dass bis auf zwei Ausnahmen der rhombische Parameter tatsächlich den Wert null annimmt. Dies spricht für die Hypothese, dass die Abweichungen in den xz- und yz-Ausrichtungen für den zu hohen  $E$ -Wert verantwortlich waren. Auf der Gegenseite muss aber festgehalten werden, dass ein Vergleich der Spinerwartungswerte nicht zu erklären vermag, warum der axiale Parameter von den DFT-Methoden unter- und den ab-initio Verfahren überschätzt wird; besonders das PBE0-Funktional liefert Daten, die sehr nahe bei den HF-Zahlen liegen. Auch die

Abweichungen zwischen HF und MP2 können – wie bereits erwähnt – nicht mit Hinblick auf die Spinorientierungen erklärt werden. Somit lässt sich festhalten, dass die Spinerwartungswerte zwar eine Erklärung für ungewöhnliche Werte des rhombischen ZFS-Parameters liefern können, aber nicht als Indiz oder gar Ursache für (abweichende) axiale ZFS-Parameter herangezogen werden können.

#### 4.5.4 $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Die Frage, die sich beim Studium des Rheniumkomplexes aufdrängte, war die nach dem Einfluss der Halogenliganden auf die Nullfeldaufspaltung und wie ein Austausch der Chloride durch andere Halogenide die ZFS-Parameter abänderte. Zu diesem Zwecke wurden Vergleichsrechnungen mit sämtlichen Halogenen durchgeführt, wobei die prinzipielle Methodik unangetastet blieb. Die Fluorid-Ergebnisse (unter Annahme von 84 Rumpfelektronen) sind in der folgenden Tabelle zu finden.

**Tab. 4.55:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Methode	D/(1/cm)	E/(1/cm)
HF (ZORA)	-21,49	0,17
MP2 (ZORA)	9,63	0,40
HF (DKH4)	-21,92	0,17
MP2 (DKH4)	8,20	0,36

Prinzipiell lassen sich die selben Feststellungen wie im Falle der Chloride treffen; einzige Ausnahme ist die deutliche Abweichung der MP2-Werte bei ZORA bzw. DKH4, für die kein offensichtlicher Grund erkennbar ist. Eine interessante Beobachtung ist allerdings der HF-Wert; postuliert man eine ähnliche Übereinstimmung wie im Chloridfall, so sollte der Fluoridkomplex ein noch höheres Potential als SMM-Baustein besitzen. Dies steht jedoch im offensichtlichen Widerspruch zur spektrochemischen Reihe, da dort Fluor näher an den Cyano-Liganden liegt als Chlor. Bei identischer Orbitalenergieaufspaltung aller Liganden sollte keine Vorzugsrichtung bzw. -ebene vorliegen, daher würde man erwarten, dass ein stärkerer Halogenligand in einer weniger stark ausgeprägten Vorzugsrichtung (und damit einem geringeren D-Wert) resultiert. Warum dies bei den vorliegenden Daten nicht der Fall ist kann nicht eindeutig iden-

tifiziert werden; sowohl für HF (Vorzugsrichtung) als auch MP2 (Vorzugsebene) sind die axialen Parameter betragsmäßig größer.

Zur genaueren Analyse soll wieder ein Blick auf die Spinerwartungswerte geworfen werden:

**Tab. 4.56:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,93596	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,93596	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,94291
xy-Richtung	2,07706	2,07706	0,00000
xz-Richtung	2,00018	0,00000	2,15635
yz-Richtung	0,00000	2,00018	2,15635

**Tab. 4.57:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,93821	-0,00003	0,00000
y-Richtung	-0,00003	2,93821	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,94479
xy-Richtung	2,07861	2,07862	0,00000
xz-Richtung	2,00050	-0,00004	2,15878
yz-Richtung	-0,00004	2,00052	2,15876

Wie erwartet ist der Spin in den Orientierungen xz und yz stärker in Richtung der Vorzugsachse orientiert, was den hohen  $E$ -Wert zu erklären vermag. Auffällig ist allerdings, dass der jeweilige MP2-Wert in diesem Fall doppelt so hoch ist wie die entsprechenden HF-Daten; dies lässt sich (wie auch beim axialen Parameter) nicht mit der Spinorientierung erklären, die für beide Verfahren identisch ist. Welche Effekte

dies jedoch im Detail verursachen kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch offensichtlich, dass die „Ausrichtung“ der Spins nicht erfolgreich war.

#### 4.5.5 $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Die Bromide wurden nach dem gleichen Muster wie die Chloride und Fluoride (mit 188 Rumpfelektronen) gerechnet. Aufgrund von Problemen mit den unkontrahierten Basissätzen werden im Folgenden nur die ZORA-Daten untersucht:

**Tab. 4.58:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Methode	D/(1/cm)	E/(1/cm)
HF (ZORA)	4,81	0,44
MP2 (ZORA)	6,09	0,60

Im Gegensatz zu den bisherigen Rechnungen zeigen sowohl die HF- als auch die MP2-Daten eine Vorzugsebene (in Richtung der Halogenliganden) an. Da  $\text{Br}^-$  in der spektrochemischen Reihe nach  $\text{Cl}^-$  und  $\text{F}^-$  steht wäre die Erwartung eigentlich eine Stärkung der Vorzugsrichtung (auf die Cyanoliganden). Es ist momentan völlig unbekannt, was die Ursache dieses Trends sein könnte.

Zur Klärung des rhombischen Parameters soll erneut die Spinorientierung herangezogen werden:

**Tab. 4.59:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,94821	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,94820	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,95161
xy-Richtung	2,08556	2,08556	0,00000
xz-Richtung	2,09682	0,00000	2,07687
yz-Richtung	0,00000	2,09682	2,07687

Wie bereits in den vorhergehenden Beispielen lassen die Werte in xz- bzw. yz-Richtung nur den Schluss zu, dass die „Ausrichtung“ der Spins nicht völlig den Erwartungen entspricht. Allerdings sind die Abweichungen hier kleiner als z.B. im Fluoridfall. Erstaunlicherweise liegt der rhombische Parameter dennoch im selben Bereich wie bei den Chloriden, obwohl die Abweichungen der Spinerwartungswerte deutlich geringer sind. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, dass die Abweichungen von den erwarteten  $E$ -Werten nicht nur eine Folge der tatsächlichen Spinausrichtung sind. Welche Effekte jedoch mit verantwortlich sein könnten ist aktuell unbekannt.

#### 4.5.6 $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Die analogen Rechnungen für den Iodid-Komplex (260 Rumpfelektronen) ergaben:

**Tab. 4.60:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Methode	D/(1/cm)	E/(1/cm)
HF (ZORA)	48,44	0,91
MP2 (ZORA)	-19,17	3,81
HF (DKH4)	48,76	2,85
MP2 (DKH4)	14,69	4,89

Während die HF-Daten ein hohes (positives) D vorraussagen ist eben dieses im ZORA-MP2-Fall negativ und im Bereich des gemessenen Chloridfalles. Für die DKH-Rechnungen ergibt sich jedoch wieder ein positives Vorzeichen. Auch hier ist das Vorzeichen des axialen Parameters (mit einer Ausnahme) anders, als man es nach der spektrochemischen Reihe erwartete. Deutlich zu hoch sind die  $E$ -Werte für MP2, da hier wieder durch die Symmetrie kein rhombisches ZFS auftreten kann. Immens ist in diesem Zusammenhang auch der Unterschied zwischen den HF-Daten für  $E(\text{ZORA})$  und  $E(\text{DKH})$ , für die im Anschluss ein Blick auf die Spinerwartungswerte geworfen werden soll. Insgesamt muss jedoch folglich festgestellt werden, dass diese Daten für eine Diskussion über den Iodidkomplex nicht zu gebrauchen sind.

Die Spinerwartungswerte sind im Einzelnen:

**Tab. 4.61:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (ZORA)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,96623	0,00000	0,00000
y-Richtung	0,00000	2,96623	0,00000
z-Richtung	0,00000	0,00000	2,96704
xy-Richtung	2,09841	2,09841	0,00000
xz-Richtung	2,25858	0,00000	1,92596
yz-Richtung	0,00000	2,25857	1,92597

**Tab. 4.62:** Erwartungswerte der Spinmomente für  $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	2,96776	0,00000	0,00002
y-Richtung	0,00001	2,96776	-0,00001
z-Richtung	0,00002	-0,00001	2,96835
xy-Richtung	2,09947	2,09949	0,00001
xz-Richtung	2,25381	-0,00001	1,93369
yz-Richtung	-0,00002	2,25377	1,93374

Zwar kann man eine prinzipielle Abweichung des rhombischen ZFS-Parameters von null mit den vorliegenden Daten erklären, die starken Abweichungen zwischen  $E(\text{ZORA})$  und  $E(\text{DKH})$  jedoch nicht. Die Unterschiede in xz- bzw. yz-Richtung sind deutlich größer als in den bisherigen Fällen; die „Ausrichtung“ der Spins hat hier eindeutig versagt.

### 4.5.7 $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Der entsprechende Astatkomplex wurde mit 426 Rumpfelektronen gerechnet; da für At keine kontrahierten Allelektronenbasen vorliegen wurde das Molekül nur mit der DKH-Methode abgehandelt.

**Tab. 4.63:** Berechnete ZFS-Parameter für  $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Methode	D/(1/cm)	E/(1/cm)
HF (DKH4)	-207,32	60,30
MP2 (DKH4)	-150,44	30,53

Wie im Iodidfall sind die Werte sehr fragwürdig; der Grund hierfür ist – wie in den vorhergehenden Fällen – leider unbekannt. Gemäß den vorliegenden Daten sollte nun plötzlich wieder eine (sehr dominante) Vorzugsrichtung vorliegen. Der Vollständigkeit halber soll auch für diesen Komplex die Spinorientierung angegeben werden, die jedoch erneut keine befriedigende Erklärung für die erhaltenen Daten liefern kann:

**Tab. 4.64:** Erwartungswerte der Spinnomente für  $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  (DKH)

Startorientierung der Spins	$\langle 2S_x \rangle$	$\langle 2S_y \rangle$	$\langle 2S_z \rangle$
x-Richtung	3,14943	0,00019	-0,00006
y-Richtung	0,00022	3,14941	0,00005
z-Richtung	-0,00002	0,00004	3,12946
xy-Richtung	2,23091	2,23092	-0,00002
xz-Richtung	2,61151	-0,00064	1,75916
yz-Richtung	-0,00066	2,61152	1,75912

Die bisherigen Schlussfolgerungen bezüglich Spinausrichtung lassen sich auch auf den Astatfall übertragen und sollen hier nicht noch einmal wiederholt werden. Die Abweichungen bei xz und yz treten noch deutlicher hervor als bei Iodid. Eine mögliche Ursache könnte die nunmehr sehr starke Spin-Bahn-Wechselwirkung sein.

### 4.5.8 Zwischenfazit

Nach Auswertung der vorhandenen Daten ergibt sich ein kritisches Bild: Zwar ergeben sich (besonders bei den HF-Werten für die leichteren Halogenide) mitunter gute Übereinstimmungen zu den Literaturwerten, aber insgesamt muss leider festgehalten werden, dass bei den meisten Rechnungen die Abweichungen zu den erwarteten Werten (rhombischer Parameter) sowie die Differenzen zwischen den einzelnen Methoden und Hamiltonoperatoren (axialer Parameter) viel zu ausgeprägt sind, um gesicherte Aussagen über die Nullfeldaufspaltungen dieser Moleküle treffen zu können. So lange daher nicht abschließend geklärt werden kann, welche Ursachen hierfür verantwortlich sind ist die vorgestellte Methodik zur Berechnung von ZFS-Parametern nicht geeignet.

## 4.6 Gesamtfazit

Auf Basis der präsentierten Rechnungen konnte eindeutig belegt werden, dass auch große Moleküle mit einem robustem Basissatz innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne abgehandelt werden können. Die Funktionalität und Effizienz der Hybridparallelisierung sowie der beiden Bestandteile wurde durch die präsentierten Beschleunigungen unterstrichen. Der Erfolg dieses Aufgabenteils steht somit außer Frage.

Die Berechnung der Elektronenaffinitäten lieferte sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten. Bei den Atomen konnte der Einfluss der Elektronenkorrelation auf die EA belegt werden. Weiterhin zeigte sich die Bedeutung bei Wahl der Anzahl der zu korrelierenden Elektronen. Für die Moleküle ergab sich eine starke Abhängigkeit der EA von der verwendeten Geometrie sowie ein (zumeist) kleiner Einfluss relativistischer Effekte. Allerdings wurde auch deutlich, dass die zu untersuchenden Systeme eine hohe Elektronenaffinität aufweisen sollten, um gesicherte Daten zu erhalten. Insgesamt konnte jedoch festgestellt werden, dass sich `tcamp2` zur Identifizierung und Analyse neuer (als auch bekannter) Superhalogene eignet.

Ein anderes Bild präsentierte sich bei den Nullfeldaufspaltungsrechnungen; die erhaltenen Daten waren in allen Fällen – besonders aber bei den schwereren Halogeniden – sehr zweifelhaft. Die starken Abweichungen zwischen den HF- und MP2-Werten (sowie mitunter den ZORA- und DKH-Ergebnissen) konnten nicht abschließend erläutert werden. Erhaltene Trends entsprachen nicht der Erwartung, die man gemäß der spektrochemischen Reihe erwartete. Zum aktuellen Zeitpunkt erscheint eine sinnvolle Verwendung der 2c-MP2-Methode für Nullfeldaufspaltungen daher nicht gegeben.



Zusammenfassend offenbart sich folglich, dass das Programm in der gewünschten Art und Weise arbeitet; das jeweilige Anwendungsgebiet muss jedoch mit einer gewissen Sorgfalt gewählt werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der Dissertation war, dass in der Diplomarbeit entwickelte Programm zur Berechnung der Korrelationsenergie auf quasirelativistischem MP2 Niveau mittels entsprechender Parallelisierung derart weiterzuentwickeln, dass auch große Übergangsmetallkomplexe innerhalb eines annehmbaren Zeitraumes berechnet werden können. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der geschickten Verwaltung des zur Verfügung stehenden Hauptspeichers, um Engpässe dieser kritischen Ressource während der Programmausführung zu vermeiden. Um dies zu gewährleisten wurde im ersten Schritt eine reine MPI Version erstellt, die darauf baut, dass mit steigender Anzahl von Operationen der benötigte Speicherplatz je Prozess (bis zu einer bestimmten Untergrenze) sinkt. Erste Probedurchläufe zeigten zwar, dass dieses Ziel erreicht wurde, der Status quo aber noch nicht praktikabel genug war: Mit der vorhandenen Hardware konnten nicht genug MPI Prozesse für eine zügige Berechnung angefordert werden, und die einzelnen Prozesse blockierten durch den immer noch gewaltigen Speicherbedarf ganze Rechenknoten. Daher wurde im nächsten Schritt eine Hybridparallelisierung geschrieben, in der neben den bereits beschriebenen MPI Features zusätzlich die einzelnen Transformationen via OMP parallelisiert wurden. Dadurch ist es nun möglich, einen MPI-Prozess den gesamten Speicher eines Knotens nutzen zu lassen, während durch den OMP-Abschnitt auch sämtliche darauf vorhandenen Kerne effektiv eingebunden werden können, was zu einer deutlichen Beschleunigung der Rechenzeit führt. Zusätzlich wurde die Möglichkeit einer flexiblen Lastverteilung eingebaut, die die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Computerhardware berücksichtigt und so eine diskontinuierliche Auslastung der Rechencluster verhindert. Schlußendlich ist es durch das dazugekommene Prescreening gemäß der Schwartzungleichung nun möglich, vorab unbedeutend beitragende Integralpaare zu identifizieren und zu überspringen. Als Nebenprodukt entstand abschließend noch eine reine OMP Parallelisierung. Die zugrundeliegenden Formeln der Störungstheorie und relativistischen Quantenchemie sowie die mathematischen Techniken zur Transformation der Integrale wurden ausführlich abgeleitet; eine erste Einführung in die verwendeten Parallelisierungstechniken zusammen

mit einem einführenden Überblick über den Programmcode der verschiedenen Versionen mit einigen hervorgehobenen programmtechnischen Details wurde gegeben.

Zur Überprüfung der Parallelisierung und erreichbaren Beschleunigung wurden erste Testrechnungen an großen (an)organischen Molekülen vorgenommen und die einzelnen Rechenzeiten verglichen. Es zeigt sich, dass besonders der **OMP** Teil eine mitunter ideale Skalierung aufweist; dies ist bei dem **MPI** Abschnitt nicht der Fall, was daran liegt, dass **MPI** in erster Linie zur Reduzierung des individuellen Speicherbedarfs eingesetzt wird. Insgesamt konnte aufgezeigt werden, dass nunmehr die Abhandlung großer Moleküle problemlos durch den überarbeiteten Code bewältigt werden kann.

Im nächsten Abschnitt wurden konkrete Anwendungsmöglichkeiten des **tcmp2**-Programmes untersucht. Als erstes ging es um die Berechnung der Elektronenaffinitäten von Atomen und Molekülen. Hierbei zeigte sich, dass bei Systemen mit einer betragsmäßig großen EA sehr gute Übereinstimmungen zu experimentellen Daten erreicht werden konnten, die deutlich kleinere Abweichungen zum Literaturwert aufwiesen als nichtrelativistische bzw. DFT-Rechnungen. Einzig bei betragsmäßig niedrigen Elektronenaffinitäten überschätzte **tcmp2** die tatsächlichen Werte mitunter deutlich.

Als nächstes wurde die Eignung des Codes zur Berechnung der Nullfeldaufspaltung getestet. Bei den untersuchten Rheniumkomplexen konnten dabei leider keine brauchbaren Daten erhalten werden. Zukünftige Untersuchungen könnten helfen, diese Angelegenheit weiter zu beleuchten und herauszufinden, ob diese Probleme bei anderen Komplexverbindungen möglicherweise vermieden werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Computerprogramm erfolgreich und effizient parallelisiert werden konnte. Als Anwendung kann die Identifizierung und Untersuchung neuer und bereits bekannter Superhalogene bedenkenlos empfohlen werden; eine Verwendung zur Untersuchung der Nullfeldaufspaltung erscheint hingegen nicht ratsam.

Hierin liegen auch weitere zukünftige Betätigungsmöglichkeiten: Zum einen gilt es, der Berechnung der Nullfeldaufspaltung weitere Beachtung zu schenken und die Ursachen für die falsch wiedergegebenen Vorzeichen und die starken Abweichungen zu identifizieren. Zum anderen ist das Potential der Methode sicherlich noch nicht ausgeschöpft; es lassen sich neben den Superhalogenen bestimmt weitere Felder der Chemie finden, in denen man mittels zweikomponentigem MP2 wichtige Vorhersagen bzw. Erkenntnisse gewinnen kann.

Auf der programmiertechnischen Ebene sind zukünftige Schritte auf jeden Fall im Bereich der letzten Integraltransformation verortet. Wie bereits bei der Vorstellung des

Codes besprochen ist das Problem an dieser Stelle, dass die benötigten Felder feste Größen haben, die sich nicht durch Hinzuziehen weiterer **MPI** Operationen reduzieren lassen. Bei den momentan durchzuführenden Rechnungen stellt dies noch kein Problem dar; auf lange Sicht ist es jedoch erforderlich, dafür Sorge zu tragen, dass nicht jeder Knoten die komplette **Wmat** zwischenspeichern muss.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Christoph van Wüllen für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis zu promovieren, bedanken. Ebenso verbunden bin ich ihm für die Geduld, die er gegenüber meinen Macken und Widerworten besaß.

Prof. Markus Gerhards und Prof. Hans-Jörg Krüger schulde ich großen Dank für ihre Bereitschaft, dass Amt des Zweitkorrektors bzw. des Prüfungsvorsitzenden zu übernehmen.

Im alltäglichen Uniwahnsinn passiert es leider zu häufig, dass die für ihre Mühen und Hilfe geschuldete Dankbarkeit anderen gegenüber nicht adäquat zum Ausdruck kommt; daher möchte ich mich hiermit bei allen, die mir den Abschluss dieser Dissertation ermöglicht haben, herzlich bedanken! Besonders zu nennen sind hierbei:

- Mein Vater Dr. med. Gerd Molberg (†) sowie meine Mutter Gisela Kiefer-Molberg
- Meine gesamte Familie, besonders Astrid und Stefan Kiefer
- Prof. Eleanor Campbell, Prof. Volker Schünemann sowie Prof. Peter Schwerdtfeger für die Übernahme der AvH- und DAAD-Gutachten
- Frau Heieck und Frau Schramm für ihr stetiges Engagement in meinen verwaltungstechnischen Angelegenheiten
- Der gesamte Arbeitskreis Theoretische Chemie, insbesondere das „Korrekturfraulein vom Dienst“ Dipl.-Chem. Christine Mehlich für die zahllosen hilfreichen Anmerkungen und vergnüglichen Gespräche, der Computerguru Dipl.-Chem. Thorsten „Thorty“ Bonck für die ungezählten Computernotdienste und mein „Vizechef“ Dr. Markus Mang für den ganzen „Unfug“
- Regina Bialy und Alex Mayer für die legendären Filmabende
- B.A. Stefan Bauer, Stephanie Mörz-Capraro und Patrick Capraro für die atmosphärischen Rollenspielabende

- Mein Geigenlehrer Wolfgang Bach, der sich auch von meinem musikalischen „Talent“ nicht abschrecken ließ
- Mein „großer Bruder“ Dipl.-Phys. Klaus Huthmacher für die gemeinsamen Quantenkafees und die tollen Spieleabende
- Dipl.-Phys. Isabel Klett für die Korrekturanmerkungen, die lustigen Filmabende und die daraus entstandenen „hochwissenschaftlichen“ Thesen
- Ellen Wiedemann für drei wundervolle Jahre

Euch allen (und allen, die ich leichtfertigerweise vergessen habe sollte) ein herzliches  
**DANKESCHÖN!**

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Andreas Kilian Molberg, dass ich die vorliegende Dissertation im Zeitraum August 2012 bis November 2015 innerhalb des AK Prof. Christoph van Wüllen im FB Chemie der TU Kaiserslautern gemäß der bestehenden Promotionsordnung selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ort, Datum

Unterschrift

# Andreas Kilian Molberg

---

## *curriculum vitae*

### Wissenschaftlicher Werdegang

- 08/2012 – **Doktorand**, *Technische Universität Kaiserslautern*, Prof. Dr. Christoph van Wüllen, Theoretische Chemie.  
01/2016  
Dissertationstitel: "Entwicklung einer OMP/MPI-Hybridparallelisierung für das tcmp2-program"  
Note: Magna cum laude
- 04/2010 – **ERASMUS Austauschstudent**, *The University of Edinburgh (Schottland)*, Prof. Eleanor E. B. Campbell, Physikalische Chemie.  
07/2010  
Laserspektroskopische Untersuchungen an Fullerenen
- 04/2006 – **Chemiestudium**, *Technische Universität Kaiserslautern*,  
05/2012  
Abgeschlossen als Diplom-Chemiker, Diplomarbeit: "MP2 mit zweikomponentigen Spinoren".  
Note: 1,0

### Schulische Ausbildung

- 1996 – 2005 **Helmholtz-Gymnasium**, *Zweibrücken*.  
1992 – 1996 **Grundschule**, *Einöd*.

### Auszeichnungen

- 2008 Proctor&Gamble-Preis für das beste Vordiplom des Jahrganges  
2005 Abiturientenpreis für besondere Leistungen im Fach Philosophie  
Abiturientenpreis für besondere Leistungen im Bereich Theater

### Konferenzbeiträge

- 2014 **50th Symposium for Theoretical Chemistry**, *Wien*, Poster Präsentation, "Zero-field splitting from ab initio methods: Calculation of magnetic anisotropy using two-component MP2".

### Zeitschriftenveröffentlichungen

- 2015 **Journal of Computational Physics (eingereicht)**, K. Huthmacher, A. K. Molberg, B. Rethfeld, J. R. Gulley, "A C++11 / FORTRAN interface to include electron-electron collisions via Monte Carlo in Multiple Rate Equation simulations."



## 6 Anhang

### 6.1 Basissätze

#### 6.1.1 Li-Zora

6 s

6269.26280100	0.205409688260E-03
940.316124310	0.159165540890E-02
214.221075280	0.828698297070E-02
60.7598401840	0.338563742490E-01
19.9151520320	0.111032258760
7.31715097970	0.274493833290

2 s

2.97246742160	0.237924564110
1.26398523140	0.307654119240

1 s

0.514274899530	1.000000000000
----------------	----------------

1 s

0.770308859010E-01	1.000000000000
--------------------	----------------

1 s

0.289388964330E-01	1.000000000000
--------------------	----------------

2 p

0.450000000000	0.371000000000
0.100000000000	1.000000000000

3 p

6.250000000000	0.338800000000E-02
1.370000000000	0.193160000000E-01
0.367200000000	0.791040000000E-01

4 p

11.2800000000	0.936499584000E-02
2.59630000000	0.598789734000E-01
0.747640000000	0.226883899200
0.242450000000	0.807338641400
3 p	
1.53400000000	0.227840000000E-01
0.274900000000	0.139107000000
0.736200000000E-01	0.500375000000
3 p	
2.32491840000	0.894150800000E-02
0.632430360000	0.141009460000
0.790534350000E-01	0.945363690000
3 p	
19.6635000000	0.540000000000E-03
4.62311000000	0.386500000000E-02
1.41378000000	0.151710000000E-01
3 p	
11.2500000000	0.131200000000E-02
2.50000000000	0.991800000000E-02
0.650000000000	0.375420000000E-01
1 p	
0.450000000000	1.000000000000
1 p	
0.161549000000	1.000000000000
1 p	
0.622830000000E-01	1.000000000000
1 p	
0.240120000000E-01	1.000000000000

### 6.1.2 Li-DKH

1 s	
7237.42750000	1.000000000000
1 s	
1079.71670000	1.000000000000
1 s	

---

245.501910000	1.000000000000
1 s	
69.5358770000	1.000000000000
1 s	
22.6619950000	1.000000000000
1 s	
8.13110630000	1.000000000000
1 s	
3.10013230000	1.000000000000
1 s	
1.22838380000	1.000000000000
1 s	
0.493950160000	1.000000000000
1 s	
0.930771670000E-01	1.000000000000
1 s	
0.459589470000E-01	1.000000000000
1 s	
0.214983960000E-01	1.000000000000
1 p	
6000.00000000	1.000000000000
1 p	
1200.00000000	1.000000000000
1 p	
500.000000000	1.000000000000
1 p	
150.000000000	1.000000000000
1 p	
40.0000000000	1.000000000000
1 p	
17.00000000000	1.000000000000
1 p	
7.00000000000	1.000000000000
1 p	
3.32700000000	1.000000000000

1 p	
1.600000000000	1.000000000000
1 p	
0.800000000000	1.000000000000
1 p	
0.400000000000	1.000000000000
1 p	
0.170000000000	1.000000000000
1 p	
0.600000000000E-01	1.000000000000
1 p	
0.204899592410E-01	1.000000000000

### 6.1.3 Na-Zora

7 s	
26041.1099270	0.618063428110E-03
3906.12685480	0.477486044140E-02
888.974549930	0.244716848290E-01
251.454979610	0.947553949770E-01
81.6501435120	0.268674969200
28.9041584010	0.479254754400
10.6257829320	0.332485914690
3 s	
53.7694101790	0.195277318720E-01
16.3082430250	0.926480107940E-01
2.37303841250	-0.399386701720
2 s	
0.957307726030	1.64285953910
0.408064609590	0.556925969660
3 s	
4000.000000000	0.300000000000
2000.000000000	0.300000000000
1000.000000000	0.300000000000
1 s	
500.000000000	1.000000000000

1 s	
100.0000000000	1.000000000000
1 s	
50.0000000000	1.000000000000
1 s	
25.0000000000	1.000000000000
1 s	
12.0000000000	1.000000000000
1 s	
6.000000000000	1.000000000000
1 s	
3.000000000000	1.000000000000
1 s	
1.500000000000	1.000000000000
1 s	
0.700000000000	1.000000000000
1 s	
0.300000000000	1.000000000000
1 s	
0.100000000000	1.000000000000
1 s	
0.499675823290E-01	1.000000000000
1 s	
0.192686162500E-01	1.000000000000
5 p	
138.079799890	0.579518919290E-02
32.2327003930	0.416208462510E-01
9.98160753600	0.162819168850
3.48220339280	0.360117846470
1.22991346200	0.448589798890
3 p	
8000.000000000	0.100000000000
4000.000000000	0.200000000000
2000.000000000	0.500000000000
1 p	

800.0000000000	1.000000000000
1 p	
400.0000000000	1.000000000000
1 p	
200.0000000000	1.000000000000
1 p	
80.0000000000	1.000000000000
1 p	
40.0000000000	1.000000000000
1 p	
20.0000000000	1.000000000000
1 p	
10.0000000000	1.000000000000
1 p	
5.0000000000	1.000000000000
1 p	
2.0000000000	1.000000000000
1 p	
1.0000000000	1.000000000000
1 p	
0.417439594230	0.230407595590
1 p	
0.200000000000	1.000000000000
1 p	
0.100000000000	1.000000000000
1 p	
0.520000000000E-01	1.000000000000
1 p	
0.020000000000	1.000000000000
2 d	
2000.000000000	0.700000000000
1000.000000000	0.300000000000
2 d	
500.000000000	0.400000000000
200.000000000	0.600000000000

1 d	
100.000000000	1.000000000000
1 d	
50.000000000	1.000000000000
1 d	
20.000000000	1.000000000000
1 d	
10.000000000	1.000000000000
1 d	
5.300000000	1.000000000000
1 d	
1.590000000	1.000000000000
1 d	
0.800000000	1.000000000000
1 d	
0.400000000	1.000000000000
1 d	
0.230000000	1.000000000000
1 d	
0.757000000000E-01	1.000000000000

#### 6.1.4 Na-DKH

1 s	
505377900.000	1.000000000000
1 s	
354909.500000	1.000000000000
1 s	
49559.0500000	1.000000000000
1 s	
10648.8300000	1.000000000000
1 s	
2864.18800000	1.000000000000
1 s	
899.951200000	1.000000000000
1 s	

---

315.212400000	1.000000000000
1 s	
119.993300000	1.000000000000
1 s	
48.7065400000	1.000000000000
1 s	
20.7320000000	1.000000000000
1 s	
8.98982100000	1.000000000000
1 s	
3.01079700000	1.000000000000
1 s	
1.21578600000	1.000000000000
1 s	
0.480748900000	1.000000000000
1 s	
0.594971700000E-01	1.000000000000
1 s	
0.237149500000E-01	1.000000000000
1 p	
600000.0000000	1.000000000000
1 p	
75000.00000000	1.000000000000
1 p	
15000.00000000	1.000000000000
1 p	
3000.000000000	1.000000000000
1 p	
1203.92100000	1.000000000000
1 p	
600.000000000	1.000000000000
1 p	
279.180100000	1.000000000000
1 p	
89.5039600000	1.000000000000



---

1 p	
33.5137400000	1.000000000000
1 p	
13.7849400000	1.000000000000
1 p	
6.05919200000	1.000000000000
1 p	
2.76753800000	1.000000000000
1 p	
1.29691300000	1.000000000000
1 p	
0.641710300000	1.000000000000
1 p	
0.331423900000	1.000000000000
1 p	
0.151568700000	1.000000000000
1 p	
0.0700000000000	1.000000000000
1 p	
0.0350000000000	1.000000000000
1 d	
300000.0000000	1.000000000000
1 d	
30000.00000000	1.000000000000
1 d	
3000.000000000	1.000000000000
1 d	
900.0000000000	1.000000000000
1 d	
300.0000000000	1.000000000000
1 d	
100.0000000000	1.000000000000
1 d	
50.0000000000	1.000000000000
1 d	

25.0000000000	1.00000000000
1 d	
11.0000000000	1.00000000000
1 d	
5.3000000000	1.00000000000
1 d	
1.5900000000	1.00000000000
1 d	
0.8000000000	1.00000000000
1 d	
0.2300000000	1.00000000000
1 d	
0.757000000000E-01	1.00000000000
1 d	
0.0300000000	1.00000000000

### 6.1.5 Re-Zora

7 s	
30782609.0000	0.104000000000E-04
4891110.60000	0.741000000000E-04
1165729.80000	0.373600000000E-03
325630.710000	0.171020000000E-02
98026.0090000	0.711090000000E-02
32281.1890000	0.253383000000E-01
11745.6820000	0.752045000000E-01
1 s	
4703.08870000	0.100000000000E+00
1 s	
2042.42150000	0.100000000000E+00
1 s	
939.885830000	0.100000000000E+00
1 s	
446.559330000	0.100000000000E+00
1 s	
215.353560000	0.100000000000E+00

---

1 s	
104.540460000	0.100000000000E+00
1 s	
50.8832360000	0.100000000000E+00
1 s	
25.1173720000	0.100000000000E+00
1 s	
12.1599740000	0.100000000000E+00
1 s	
5.88919360000	0.100000000000E+00
1 s	
2.90415780000	0.100000000000E+00
1 s	
1.43495050000	0.100000000000E+00
1 s	
0.682023090000	0.100000000000E+00
1 s	
0.297124520000	0.100000000000E+00
1 s	
0.115606940000	0.100000000000E+00
1 s	
0.614666900000E-01	0.100000000000E+00
1 s	
0.303236600000E-01	0.100000000000E+00
6 p	
98026.0090000	0.820000000000E-04
32281.1890000	0.420100000000E-03
11745.6820000	0.227700000000E-02
4703.08870000	0.965950000000E-02
2042.42150000	0.342849000000E-01
939.885830000	0.102036200000
1 p	
446.559330000	0.100000000000E+00
1 p	
215.353560000	0.100000000000E+00

1 p	
104.540460000	0.100000000000E+00
1 p	
50.8832360000	0.100000000000E+00
1 p	
25.1173720000	0.100000000000E+00
1 p	
12.1599740000	0.100000000000E+00
1 p	
5.88919360000	0.100000000000E+00
1 p	
2.90415780000	0.100000000000E+00
1 p	
1.43495050000	0.100000000000E+00
1 p	
0.682023090000	0.100000000000E+00
1 p	
0.297124520000	0.100000000000E+00
1 p	
0.150000000000	1.000000000000
1 p	
0.600000000000E-01	1.000000000000
5 d	
4703.08870000	0.305800000000E-03
2042.42150000	0.130310000000E-02
939.885830000	0.678590000000E-02
446.559330000	0.283057000000E-01
215.353560000	0.983385000000E-01
1 d	
104.540460000	0.100000000000E+00
1 d	
50.8832360000	0.100000000000E+00
1 d	
25.1173720000	0.100000000000E+00
1 d	

---

12.1599740000	0.100000000000E+00
1 d	
5.88919360000	0.100000000000E+00
1 d	
2.90415780000	0.100000000000E+00
1 d	
1.43495050000	0.100000000000E+00
1 d	
0.682023090000	0.100000000000E+00
1 d	
0.297124520000	0.100000000000E+00
1 d	
0.115606940000	0.100000000000E+00
1 d	
0.500000000000E-01	1.000000000000
4 f	
446.559330000	0.987100000000E-03
215.353560000	0.383670000000E-02
104.540460000	0.210747000000E-01
50.8832360000	0.712398000000E-01
1 f	
25.1173720000	0.100000000000E+00
1 f	
12.1599740000	0.100000000000E+00
1 f	
5.88919360000	0.100000000000E+00
1 f	
2.90415780000	0.100000000000E+00
1 f	
1.43495050000	0.100000000000E+00
1 f	
0.682023090000	0.100000000000E+00
1 f	
0.300000000000	1.000000000000
1 f	

0.150000000000	1.000000000000
1 f	
0.800000000000E-01	1.000000000000
1 g	
10.000000000000	1.000000000000
1 g	
4.000000000000	1.000000000000
1 g	
1.730100000000	1.000000000000
1 g	
0.709500000000	1.000000000000
1 g	
0.290900000000	1.000000000000
1 g	
0.111800000000	1.000000000000
1 g	
0.500000000000E-01	1.000000000000

### 6.1.6 Re-DKH

1 s	
101052140000.	1.000000000000
1 s	
9917840200.00	1.000000000000
1 s	
1400404800.00	1.000000000000
1 s	
257114100.000	1.000000000000
1 s	
59901854.0000	1.000000000000
1 s	
15843201.0000	1.000000000000
1 s	
4598973.80000	1.000000000000
1 s	
1435915.80000	1.000000000000

---

1 s	
470030.330000	1.000000000000
1 s	
162694.480000	1.000000000000
1 s	
59724.3370000	1.000000000000
1 s	
23161.2220000	1.000000000000
1 s	
9432.74510000	1.000000000000
1 s	
4016.69270000	1.000000000000
1 s	
1781.42940000	1.000000000000
1 s	
814.886140000	1.000000000000
1 s	
377.883450000	1.000000000000
1 s	
182.250260000	1.000000000000
1 s	
89.0863660000	1.000000000000
1 s	
38.4815580000	1.000000000000
1 s	
20.1170400000	1.000000000000
1 s	
8.49704810000	1.000000000000
1 s	
4.22174710000	1.000000000000
1 s	
1.27151090000	1.000000000000
1 s	
0.584891440000	1.000000000000
1 s	

---

0.114533930000	1.000000000000
1 s	
0.422568620000E-01	1.000000000000
1 p	
54553082.0000	1.000000000000
1 p	
7750741.80000	1.000000000000
1 p	
1593433.40000	1.000000000000
1 p	
403663.730000	1.000000000000
1 p	
118839.300000	1.000000000000
1 p	
39486.3370000	1.000000000000
1 p	
14537.2950000	1.000000000000
1 p	
5825.78650000	1.000000000000
1 p	
2504.04190000	1.000000000000
1 p	
1143.49140000	1.000000000000
1 p	
550.399360000	1.000000000000
1 p	
276.808650000	1.000000000000
1 p	
144.304100000	1.000000000000
1 p	
76.9447280000	1.000000000000
1 p	
41.6031490000	1.000000000000
1 p	
23.0221370000	1.000000000000



---

1 p	
12.6962950000	1.000000000000
1 p	
6.84695800000	1.000000000000
1 p	
3.68411900000	1.000000000000
1 p	
1.90416620000	1.000000000000
1 p	
0.971022010000	1.000000000000
1 p	
0.472045990000	1.000000000000
1 p	
0.196618700000	1.000000000000
1 p	
0.0900000000000	1.000000000000
1 p	
0.0400000000000	1.000000000000
1 d	
160000.0000000	1.000000000000
1 d	
80000.0000000	1.000000000000
1 d	
40000.0000000	1.000000000000
1 d	
17746.3590000	1.000000000000
1 d	
4446.91440000	1.000000000000
1 d	
1561.62270000	1.000000000000
1 d	
650.621710000	1.000000000000
1 d	
297.560380000	1.000000000000
1 d	

---

144.724880000	1.000000000000
1 d	
72.9108630000	1.000000000000
1 d	
37.4175310000	1.000000000000
1 d	
19.2947080000	1.000000000000
1 d	
9.75179510000	1.000000000000
1 d	
4.81212840000	1.000000000000
1 d	
2.28345780000	1.000000000000
1 d	
0.958002440000	1.000000000000
1 d	
0.380570950000	1.000000000000
1 d	
0.135859560000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000
1 d	
0.030000000000	1.000000000000
1 f	
128000.000000	1.000000000000
1 f	
64000.0000000	1.000000000000
1 f	
32000.0000000	1.000000000000
1 f	
16000.0000000	1.000000000000
1 f	
852.067560000	1.000000000000
1 f	
319.046140000	1.000000000000

---

1 f	
138.970680000	1.000000000000
1 f	
66.1087540000	1.000000000000
1 f	
33.2681710000	1.000000000000
1 f	
17.2620900000	1.000000000000
1 f	
8.76274370000	1.000000000000
1 f	
4.24407770000	1.000000000000
1 f	
1.91917910000	1.000000000000
1 f	
0.763953470000	1.000000000000
1 f	
0.300000000000	1.000000000000
1 f	
0.150000000000	1.000000000000
1 f	
0.080000000000	1.000000000000
1 f	
0.040000000000	1.000000000000
1 g	
10.00000000000	1.000000000000
1 g	
4.00000000000	1.000000000000
1 g	
1.73010000000	1.000000000000
1 g	
0.709500000000	1.000000000000
1 g	
0.290900000000	1.000000000000
1 g	

0.111800000000	1.000000000000
1 g	
0.500000000000E-01	1.000000000000

### 6.1.7 F-Zora

6 s	
35479.1004410	0.215450148880E-03
5318.47289830	0.167006865270E-02
1210.48109750	0.867332114760E-02
342.855181400	0.350499331750E-01
112.019431810	0.111653201330
40.7147402480	0.259885066470
2 s	
16.0396781110	0.394229668800
6.50381867400	0.249982385510
1 s	
1.54404775090	1.000000000000
1 s	
0.612234528620	1.000000000000
1 s	
0.240279796980	1.000000000000
1 s	
0.100000000000	1.000000000000
1 s	
0.050000000000	1.000000000000
1 s	
319.320500000	1.000000000000
1 s	
113.370700000	1.000000000000
1 s	
42.9689100000	1.000000000000
1 s	
16.9339900000	1.000000000000
1 s	
6.77851200000	1.000000000000

4 p	
80.2339004830	0.636859991340E-02
18.5940107430	0.443031435300E-01
5.68679026530	0.168672487080
1.95110062940	0.361663462550
1 p	
0.669702112980	0.442029014910
1 p	
0.216513004100	0.243198757300
1 p	
345.197900000	1.000000000000
1 p	
74.1254400000	1.000000000000
1 p	
22.5618500000	1.000000000000
1 p	
7.98041300000	1.000000000000
1 p	
3.07274000000	1.000000000000
1 p	
1.21006600000	1.000000000000
1 p	
0.11000000000	1.000000000000
1 p	
0.06000000000	1.000000000000
1 d	
5.01400000000	1.000000000000
1 d	
0.586000000000	1.000000000000
1 d	
1.40000000000	1.000000000000
1 d	
0.70000000000	1.000000000000
1 d	
0.30000000000	1.000000000000

1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000

### 6.1.8 F-DKH

1 s	
110495.500000	1.000000000000
1 s	
15883.5800000	1.000000000000
1 s	
3549.23900000	1.000000000000
1 s	
989.695500000	1.000000000000
1 s	
319.320500000	1.000000000000
1 s	
113.370700000	1.000000000000
1 s	
42.9689100000	1.000000000000
1 s	
16.9339900000	1.000000000000
1 s	
6.77851200000	1.000000000000
1 s	
1.93430300000	1.000000000000
1 s	
0.750471400000	1.000000000000
1 s	
0.273208200000	1.000000000000
1 s	
0.130000000000	1.000000000000
1 s	
0.060000000000	1.000000000000
1 p	

---

3000.0000000000	1.000000000000
1 p	
900.0000000000	1.000000000000
1 p	
345.197900000	1.000000000000
1 p	
74.1254400000	1.000000000000
1 p	
22.5618500000	1.000000000000
1 p	
7.98041300000	1.000000000000
1 p	
3.07274000000	1.000000000000
1 p	
1.21006600000	1.000000000000
1 p	
0.464324700000	1.000000000000
1 p	
0.169230000000	1.000000000000
1 p	
0.080000000000	1.000000000000
1 d	
2000.0000000000	1.000000000000
1 d	
200.0000000000	1.000000000000
1 d	
20.00000000000	1.000000000000
1 d	
5.01400000000	1.000000000000
1 d	
0.586000000000	1.000000000000
1 d	
1.40000000000	1.000000000000
1 d	
0.700000000000	1.000000000000

1 d	
0.300000000000	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.700000000000E-01	1.000000000000

### 6.1.9 CI-ZORA

7 s	
69507.9909450	0.543148974970E-03
10426.1568800	0.419904639610E-02
2373.23340610	0.215921416790E-01
671.564200710	0.845988500940E-01
218.419997900	0.247572497240
77.5722497140	0.470169302280
28.8888152770	0.374363707160
3 s	
127.105271850	0.251821666030E-01
39.3395829610	0.107861124560
7.67406799890	-0.274088215740
2 s	
3.87456276300	1.32138750140
1.83858325730	0.686369553680
1 s	
8.000000000000	1.000000000000
1 s	
2.000000000000	1.000000000000
1 s	
0.502290575420	1.000000000000
1 s	
0.300000000000	1.000000000000
1 s	
0.179627234200	1.000000000000
1 s	
0.900000000000E-01	1.000000000000



1 s	
0.500000000000E-01	1.000000000000
6 p	
666.504232840	0.236326638360E-02
157.642416900	0.188793003740E-01
50.2625209780	0.872063412730E-01
18.5360781050	0.252856129700
7.29405327770	0.435071548200
2.94332489950	0.350265131650
1 p	
4.000000000000	1.000000000000
1 p	
1.04049708180	1.000000000000
1 p	
0.384564150800	1.000000000000
1 p	
0.220000000000	1.000000000000
1 p	
0.130696427320	1.000000000000
1 p	
0.650000000000E-01	1.000000000000
1 d	
12.0000000000	1.000000000000
1 d	
5.191000000000	1.000000000000
1 d	
1.276000000000	1.000000000000
1 d	
0.583000000000	1.000000000000
1 d	
0.243000000000	1.000000000000
1 d	
0.100000000000E+00	1.000000000000
1 d	
0.400000000000E-01	1.000000000000

**6.1.10 CI-DKH**

1 s	
1468138.00000	1.000000000000
1 s	
181614.200000	1.000000000000
1 s	
37093.8200000	1.000000000000
1 s	
18000.0000000	1.000000000000
1 s	
9830.17600000	1.000000000000
1 s	
3053.59100000	1.000000000000
1 s	
1065.66500000	1.000000000000
1 s	
405.232900000	1.000000000000
1 s	
165.110500000	1.000000000000
1 s	
70.7644600000	1.000000000000
1 s	
30.9648100000	1.000000000000
1 s	
12.7816700000	1.000000000000
1 s	
5.63250000000	1.000000000000
1 s	
2.46082600000	1.000000000000
1 s	
0.832770000000	1.000000000000
1 s	
0.384260000000	1.000000000000
1 s	
0.240000000000	1.000000000000

---

1 s	
0.152074800000	1.000000000000
1 s	
0.070000000000	1.000000000000
1 p	
20000.0000000	1.000000000000
1 p	
10000.0000000	1.000000000000
1 p	
2182.65500000	1.000000000000
1 p	
1000.00000000	1.000000000000
1 p	
467.498900000	1.000000000000
1 p	
144.752100000	1.000000000000
1 p	
53.8057600000	1.000000000000
1 p	
22.3029000000	1.000000000000
1 p	
9.75713300000	1.000000000000
1 p	
4.38899500000	1.000000000000
1 p	
1.99357900000	1.000000000000
1 p	
0.782292900000	1.000000000000
1 p	
0.303605000000	1.000000000000
1 p	
0.180000000000	1.000000000000
1 p	
0.111444400000	1.000000000000
1 p	

0.060000000000	1.000000000000
1 p	
0.030000000000	1.000000000000
1 d	
15000.00000000	1.000000000000
1 d	
5000.00000000	1.000000000000
1 d	
500.00000000	1.000000000000
1 d	
250.00000000	1.000000000000
1 d	
50.00000000	1.000000000000
1 d	
25.00000000	1.000000000000
1 d	
10.00000000	1.000000000000
1 d	
5.1910000000	1.000000000000
1 d	
1.2760000000	1.000000000000
1 d	
0.5830000000	1.000000000000
1 d	
0.2430000000	1.000000000000
1 d	
0.1000000000	1.000000000000
1 d	
0.0500000000	1.000000000000

### 6.1.11 Br-ZORA

6 s	
5577595.36060	0.648174970902E-04
837604.578890	0.247486272758E-03
191782.540840	0.861339270614E-03

---

54602.6719100	0.283030737698E-02
17875.5354430	0.878925794524E-02
6461.72241830	0.253605938978E-01
1 s	
2520.75681450	1.000000000000
1 s	
1045.90219220	1.000000000000
1 s	
457.077682650	1.000000000000
1 s	
207.710752670	1.000000000000
1 s	
97.1032306890	1.000000000000
1 s	
40.0866015430	1.000000000000
1 s	
18.9223870410	1.000000000000
1 s	
8.97389442230	1.000000000000
1 s	
3.89699514790	1.000000000000
1 s	
1.71062560580	1.000000000000
1 s	
0.446893491200	1.000000000000
1 s	
0.165860703800	1.000000000000
1 s	
0.080000000000	1.000000000000
5 p	
67570.0000000	0.314964069462E-04
13514.2483900	0.118761055207E-03
3207.79383810	0.555569180665E-03
1046.16103390	0.216071033044E-02
402.030772840	0.776598900438E-02

5 p	
67570.0000000	0.173358165866E-05
13514.2483900	0.230473003763E-04
3207.79383810	0.196332811580E-03
1046.16103390	0.101462104228E-02
402.030772840	0.405690661429E-02
1 p	
571.000000000	1.000000000000
1 p	
168.943920200	1.000000000000
1 p	
76.0669462860	1.000000000000
1 p	
35.9209849010	1.000000000000
1 p	
17.3169165020	1.000000000000
1 p	
8.20280053960	1.000000000000
1 p	
3.78688023690	1.000000000000
1 p	
1.69983980480	1.000000000000
1 p	
0.624433810500	1.000000000000
1 p	
0.242961546500	1.000000000000
1 p	
0.887914351000E-01	1.000000000000
4 d	
911.453121160	0.116422358487E-03
284.315178410	0.886074895656E-03
111.189025620	0.475370568602E-02
48.2491671650	0.179966526366E-01
1 d	
600.000000000	1.000000000000

---

1 d	
160.000000000	1.000000000000
1 d	
80.000000000	1.000000000000
1 d	
40.000000000	1.000000000000
1 d	
22.4498511660	1.000000000000
1 d	
10.9906560960	1.000000000000
1 d	
5.40424791620	1.000000000000
1 d	
2.64707331260	1.000000000000
1 d	
1.25237969920	1.000000000000
1 d	
0.550849711800	1.000000000000
1 d	
0.200000000000	1.000000000000
1 d	
0.100000000000	1.000000000000
1 d	
0.050000000000	1.000000000000
3 f	
2000.000000000	0.333333333333
1000.000000000	0.333333333333
500.000000000	0.333333333333
2 f	
400.000000000	0.500000000000
200.000000000	0.500000000000
1 f	
100.000000000	1.000000000000
1 f	
50.000000000	1.000000000000

1 f	
25.0000000000	1.000000000000
1 f	
12.7030624230	1.000000000000
1 f	
4.00834556700	1.000000000000
1 f	
0.340700000000	1.000000000000
1 f	
0.825700000000	1.000000000000
1 f	
0.150000000000	1.000000000000
1 f	
0.075000000000	1.000000000000

### 6.1.12 Br-DKH

1 s	
72009610.0000	1.000000000000
1 s	
7685982.00000	1.000000000000
1 s	
1334824.00000	1.000000000000
1 s	
303714.200000	1.000000000000
1 s	
83266.6800000	1.000000000000
1 s	
26029.0000000	1.000000000000
1 s	
8996.84900000	1.000000000000
1 s	
3366.55000000	1.000000000000
1 s	
1342.80900000	1.000000000000
1 s	



---

566.363400000	1.000000000000
1 s	
249.834100000	1.000000000000
1 s	
113.121600000	1.000000000000
1 s	
45.6383300000	1.000000000000
1 s	
21.8571300000	1.000000000000
1 s	
10.4441000000	1.000000000000
1 s	
4.55522500000	1.000000000000
1 s	
2.04693600000	1.000000000000
1 s	
0.677554700000	1.000000000000
1 s	
0.333537800000	1.000000000000
1 s	
0.134027800000	1.000000000000
1 s	
0.060000000000	1.000000000000
1 p	
500000.000000	1.000000000000
1 p	
50578.3500000	1.000000000000
1 p	
8510.12400000	1.000000000000
1 p	
2298.64000000	1.000000000000
1 p	
783.197300000	1.000000000000
1 p	
305.534800000	1.000000000000

---

1 p	
130.640400000	1.000000000000
1 p	
59.3301300000	1.000000000000
1 p	
28.1407100000	1.000000000000
1 p	
13.6625600000	1.000000000000
1 p	
6.53494700000	1.000000000000
1 p	
3.11145000000	1.000000000000
1 p	
1.47231400000	1.000000000000
1 p	
0.591426400000	1.000000000000
1 p	
0.237026300000	1.000000000000
1 p	
0.900224500000E-01	1.000000000000
1 d	
700000.000000	1.000000000000
1 d	
70000.0000000	1.000000000000
1 d	
7000.00000000	1.000000000000
1 d	
691.764500000	1.000000000000
1 d	
203.063100000	1.000000000000
1 d	
77.6785300000	1.000000000000
1 d	
33.6034100000	1.000000000000
1 d	

---

15.6413600000	1.000000000000
1 d	
7.46814400000	1.000000000000
1 d	
3.51283600000	1.000000000000
1 d	
1.59236000000	1.000000000000
1 d	
0.646408800000	1.000000000000
1 d	
0.300000000000	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.075000000000	1.000000000000
1 f	
100000.000000	1.000000000000
1 f	
10000.000000	1.000000000000
1 f	
1000.000000	1.000000000000
1 f	
500.000000	1.000000000000
1 f	
200.000000	0.500000000000
1 f	
100.000000	1.000000000000
1 f	
50.000000	1.000000000000
1 f	
25.000000	1.000000000000
1 f	
12.7030624230	1.000000000000
1 f	
4.00834556700	1.000000000000

1 f	
0.340700000000	1.000000000000
1 f	
0.825700000000	1.000000000000
1 f	
0.160000000000	1.000000000000
1 f	
0.080000000000	1.000000000000

### 6.1.13 I-ZORA

7 s	
27920000.5390	0.825715425679E-04
4189256.11570	0.257653753776E-03
956940.909870	0.712760394766E-03
272345.881930	0.189192252471E-02
89358.4327070	0.491016619465E-02
32450.1303620	0.124785610059E-01
12713.2797800	0.305398836544E-01
1 s	
5285.43195540	1.000000000000
1 s	
2308.96864150	1.000000000000
1 s	
1053.67302410	1.000000000000
1 s	
497.884661490	1.000000000000
1 s	
241.095055920	1.000000000000
1 s	
107.647590040	1.000000000000
1 s	
54.0660602270	1.000000000000
1 s	
27.5758237270	1.000000000000
1 s	

---

12.7789038870	1.000000000000
1 s	
6.37752205660	1.000000000000
1 s	
2.60977177220	1.000000000000
1 s	
1.20277598320	1.000000000000
1 s	
0.318056823200	1.000000000000
1 s	
0.125946119000	1.000000000000
1 s	
0.060000000000	1.000000000000
6 p	
399000.000000	0.473361800513E-06
79748.1701430	0.478996377506E-05
18987.9170550	0.346731147365E-04
6225.44929800	0.169370546798E-03
2410.69555690	0.676733516204E-03
1034.35849140	0.229013854145E-02
1 p	
5000.00000000	1.000000000000
1 p	
2000.00000000	1.000000000000
1 p	
1000.00000000	1.000000000000
1 p	
472.938562810	1.000000000000
1 p	
228.768747780	1.000000000000
1 p	
115.601453300	1.000000000000
1 p	
59.9313191150	1.000000000000
1 p	

---

31.5324195220	1.000000000000
1 p	
16.4264735240	1.000000000000
1 p	
8.50258898620	1.000000000000
1 p	
4.32833755490	1.000000000000
1 p	
2.17087784150	1.000000000000
1 p	
1.04409606710	1.000000000000
1 p	
0.414291151000	1.000000000000
1 p	
0.171425484800	1.000000000000
1 p	
0.671207652000E-01	1.000000000000
3 d	
5000.00000000	0.333333333333
50000.0000000	0.333333333333
500000.000000	0.333333333333
4 d	
3184.93369580	0.292834887446E-04
975.167807460	0.185330147230E-03
382.241137560	0.960670793625E-03
170.140251410	0.358299860589E-02
1 d	
4000.00000000	1.000000000000
1 d	
1600.00000000	1.000000000000
1 d	
800.00000000	1.000000000000
1 d	
400.00000000	1.000000000000
1 d	

---

200.000000000	1.000000000000
1 d	
82.9026485310	1.000000000000
1 d	
42.3952627370	1.000000000000
1 d	
22.0466805030	1.000000000000
1 d	
11.5499102040	1.000000000000
1 d	
6.07956094070	1.000000000000
1 d	
3.26499288790	1.000000000000
1 d	
1.69258004470	1.000000000000
1 d	
0.833437877900	1.000000000000
1 d	
0.380383903400	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.075000000000	1.000000000000
3 f	
2000.000000000	0.333333333333
20000.00000000	0.333333333333
200000.0000000	0.333333333333
3 f	
800.0000000000	0.333333333333
400.0000000000	0.333333333333
200.0000000000	0.333333333333
1 f	
120.00000000000	1.000000000000
1 f	
60.00000000000	1.000000000000

1 f	
30.000000000000	1.000000000000
1 f	
15.000000000000	1.000000000000
1 f	
0.587800000000	1.000000000000
1 f	
0.250000000000	1.000000000000
1 f	
2.178000000000	1.000000000000
1 f	
6.42536136000	1.000000000000
1 f	
0.120000000000	1.000000000000
1 f	
0.060000000000	1.000000000000

#### 6.1.14 I-DKH

1 s	
1350761000.00	1.000000000000
1 s	
140741000.000	1.000000000000
1 s	
23304840.0000	1.000000000000
1 s	
4881740.00000	1.000000000000
1 s	
1211491.00000	1.000000000000
1 s	
346880.400000	1.000000000000
1 s	
110907.500000	1.000000000000
1 s	
38854.1400000	1.000000000000
1 s	



---

14707.5100000	1.000000000000
1 s	
5940.21800000	1.000000000000
1 s	
2537.54500000	1.000000000000
1 s	
1132.65000000	1.000000000000
1 s	
524.297100000	1.000000000000
1 s	
249.559400000	1.000000000000
1 s	
111.315100000	1.000000000000
1 s	
55.1105800000	1.000000000000
1 s	
27.4962800000	1.000000000000
1 s	
13.2096700000	1.000000000000
1 s	
6.70774100000	1.000000000000
1 s	
2.76799100000	1.000000000000
1 s	
1.29925200000	1.000000000000
1 s	
0.324232200000	1.000000000000
1 s	
0.125805600000	1.000000000000
1 s	
0.0600000000000	1.0000000000000
1 p	
1560129.00000	1.000000000000
1 p	
221656.900000	1.000000000000

---

1 p	
48283.2400000	1.000000000000
1 p	
13753.1300000	1.000000000000
1 p	
4719.45600000	1.000000000000
1 p	
1833.01800000	1.000000000000
1 p	
777.296300000	1.000000000000
1 p	
352.848500000	1.000000000000
1 p	
168.532300000	1.000000000000
1 p	
83.5343800000	1.000000000000
1 p	
42.2718900000	1.000000000000
1 p	
21.1310200000	1.000000000000
1 p	
10.7874400000	1.000000000000
1 p	
5.44564700000	1.000000000000
1 p	
2.67328100000	1.000000000000
1 p	
1.26464000000	1.000000000000
1 p	
0.482849500000	1.000000000000
1 p	
0.202309200000	1.000000000000
1 p	
0.780171800000E-01	1.000000000000
1 d	

---

3000000.000000	1.000000000000
1 d	
300000.0000000	1.000000000000
1 d	
30000.00000000	1.000000000000
1 d	
2857.11500000	1.000000000000
1 d	
806.613100000	1.000000000000
1 d	
306.287000000	1.000000000000
1 d	
135.031500000	1.000000000000
1 d	
64.7657200000	1.000000000000
1 d	
32.4102300000	1.000000000000
1 d	
16.5332100000	1.000000000000
1 d	
8.57026700000	1.000000000000
1 d	
4.38975000000	1.000000000000
1 d	
2.15656300000	1.000000000000
1 d	
1.01064900000	1.000000000000
1 d	
0.420592000000	1.000000000000
1 d	
0.200000000000	1.000000000000
1 d	
0.100000000000	1.000000000000
1 d	
0.050000000000	1.000000000000

1 f	
2000000.000000	1.000000000000
1 f	
200000.0000000	1.000000000000
1 f	
20000.00000000	1.000000000000
1 f	
2000.000000000	0.333333333333
1 f	
600.0000000000	0.333333333333
1 f	
300.0000000000	0.333333333333
1 f	
120.00000000000	1.000000000000
1 f	
60.000000000000	1.000000000000
1 f	
30.000000000000	1.000000000000
1 f	
15.000000000000	1.000000000000
1 f	
0.5878000000000	1.000000000000
1 f	
0.2500000000000	1.000000000000
1 f	
2.178000000000	1.000000000000
1 f	
6.42536136000	1.000000000000
1 f	
0.120000000000	1.000000000000
1 f	
0.060000000000	1.000000000000

### 6.1.15 At-DKH

1 s

---

374148340000.	1.000000000000
1 s	
33690316000.0	1.000000000000
1 s	
4841255000.00	1.000000000000
1 s	
897218730.000	1.000000000000
1 s	
198647800.000	1.000000000000
1 s	
48611909.0000	1.000000000000
1 s	
13058480.0000	1.000000000000
1 s	
3800514.00000	1.000000000000
1 s	
1186410.50000	1.000000000000
1 s	
392484.800000	1.000000000000
1 s	
137184.480000	1.000000000000
1 s	
50505.9620000	1.000000000000
1 s	
19565.7630000	1.000000000000
1 s	
7954.13280000	1.000000000000
1 s	
3370.62500000	1.000000000000
1 s	
1482.14820000	1.000000000000
1 s	
674.927870000	1.000000000000
1 s	
298.582320000	1.000000000000

---

1 s	
139.892040000	1.000000000000
1 s	
59.4749060000	1.000000000000
1 s	
31.2395870000	1.000000000000
1 s	
13.4989440000	1.000000000000
1 s	
7.00566460000	1.000000000000
1 s	
2.42582190000	1.000000000000
1 s	
1.25926560000	1.000000000000
1 s	
0.328759230000	1.000000000000
1 s	
0.126763010000	1.000000000000
1 s	
0.0600000000000	1.000000000000
1 s	
0.0300000000000	1.000000000000
1 p	
6000000000.00	1.000000000000
1 p	
6000000000.000	1.000000000000
1 p	
59841748.0000	1.000000000000
1 p	
8362516.20000	1.000000000000
1 p	
1698039.90000	1.000000000000
1 p	
426876.150000	1.000000000000
1 p	

---

124330.220000	1.000000000000
1 p	
40717.5010000	1.000000000000
1 p	
14805.2560000	1.000000000000
1 p	
5890.37150000	1.000000000000
1 p	
2527.00660000	1.000000000000
1 p	
1151.81350000	1.000000000000
1 p	
551.012560000	1.000000000000
1 p	
274.028560000	1.000000000000
1 p	
140.244690000	1.000000000000
1 p	
72.3217070000	1.000000000000
1 p	
38.6044920000	1.000000000000
1 p	
20.5682230000	1.000000000000
1 p	
10.7498930000	1.000000000000
1 p	
5.63111370000	1.000000000000
1 p	
2.66561380000	1.000000000000
1 p	
1.27040670000	1.000000000000
1 p	
0.522367620000	1.000000000000
1 p	
0.215150150000	1.000000000000

1 p	
0.789061020000E-01	1.000000000000
1 p	
0.0400000000000	1.000000000000
1 d	
1500000.00000	1.000000000000
1 d	
150000.000000	1.000000000000
1 d	
14832.4070000	1.000000000000
1 d	
3907.87000000	1.000000000000
1 d	
1411.21050000	1.000000000000
1 d	
600.800440000	1.000000000000
1 d	
282.923040000	1.000000000000
1 d	
142.572680000	1.000000000000
1 d	
75.0767150000	1.000000000000
1 d	
40.9648850000	1.000000000000
1 d	
22.6554010000	1.000000000000
1 d	
12.2315040000	1.000000000000
1 d	
6.52875090000	1.000000000000
1 d	
3.37253970000	1.000000000000
1 d	
1.64228120000	1.000000000000
1 d	



---

0.758554520000	1.000000000000
1 d	
0.312629970000	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000
1 d	
0.030000000000	1.000000000000
1 f	
1400000.00000	1.000000000000
1 f	
140000.000000	1.000000000000
1 f	
14000.0000000	1.000000000000
1 f	
1320.43740000	1.000000000000
1 f	
443.503170000	1.000000000000
1 f	
189.285270000	1.000000000000
1 f	
91.2645730000	1.000000000000
1 f	
46.8968390000	1.000000000000
1 f	
25.0421360000	1.000000000000
1 f	
13.3902830000	1.000000000000
1 f	
7.03653520000	1.000000000000
1 f	
3.53281370000	1.000000000000
1 f	
1.60701450000	1.000000000000

1 f	
0.800000000000	1.000000000000
1 f	
0.400000000000	1.000000000000
1 f	
0.200000000000	1.000000000000
1 f	
0.100000000000	1.000000000000
1 f	
0.050000000000	1.000000000000

**6.1.16 C-ZORA**

6 s	
13575.3496820	0.222458143520E-03
2035.23336800	0.172327382520E-02
463.225623590	0.892557153140E-02
131.200195980	0.357279845020E-01
42.8530158910	0.110762599310
15.5841857660	0.242956276260
2 s	
6.20671385080	0.414402634480
2.57648965270	0.237449686550
4 s	
9.600000000000	1.000000000000
4.800000000000	1.000000000000
2.400000000000	1.000000000000
1.200000000000	1.000000000000
1 s	
0.576963394190	1.000000000000
1 s	
0.229728313580	1.000000000000
1 s	
0.951644400280E-01	1.000000000000
1 s	
0.500000000000E-01	1.000000000000

1 s	
0.125000000000E-01	1.000000000000
4 p	
34.6972322440	0.533336578050E-02
7.95826228260	0.358641090920E-01
2.37808268830	0.142158733290
0.814332081830	0.342704718450
2 p	
10.000000000000	1.000000000000
4.200000000000	1.000000000000
3 p	
2.200000000000	1.000000000000
1.200000000000	1.000000000000
0.600000000000	1.000000000000
1 p	
0.288875472530	0.464458224330
1 p	
0.100568236710	0.249557898740
1 p	
0.400000000000E-01	1.000000000000
3 d	
12.800000000000	1.000000000000
6.400000000000	1.000000000000
3.200000000000	1.000000000000
3 d	
1.600000000000	1.000000000000
0.800000000000	1.000000000000
0.400000000000	1.000000000000
1 d	
0.100000000000E+00	1.000000000000
1 d	
0.250000000000E-01	1.000000000000

### 6.1.17 C-DKH

1 s

---

13575.3496820	0.222458143520E-03
1 s	
2035.23336800	0.172327382520E-02
1 s	
463.225623590	0.892557153140E-02
1 s	
131.200195980	0.357279845020E-01
1 s	
42.8530158910	0.110762599310
1 s	
15.5841857660	0.242956276260
1 s	
9.60000000000000	1.00000000000000
1 s	
2.40000000000000	1.00000000000000
1 s	
1.20000000000000	1.00000000000000
1 s	
0.576963394190	1.00000000000000
1 s	
0.229728313580	1.00000000000000
1 s	
0.951644400280E-01	1.00000000000000
1 s	
0.02500000000000	1.00000000000000
1 s	
0.01250000000000	1.00000000000000
1 p	
5000.0000000000	1.00000000000000
1 p	
1000.0000000000	1.00000000000000
1 p	
500.0000000000	1.00000000000000
1 p	
200.0000000000	1.00000000000000

1 p	
92.4709000000	1.000000000000
1 p	
34.6972322440	0.533336578050E-02
1 p	
10.0000000000	1.000000000000
1 p	
4.200000000000	1.000000000000
1 p	
2.200000000000	1.000000000000
1 p	
1.100000000000	1.000000000000
1 p	
0.600000000000	1.000000000000
1 p	
0.288875472530	0.464458224330
1 p	
0.100568236710	0.249557898740
1 p	
0.030000000000	1.000000000000
1 d	
3000.00000000	1.000000000000
1 d	
300.000000000	1.000000000000
1 d	
30.0000000000	1.000000000000
1 d	
12.80000000000	1.000000000000
1 d	
6.000000000000	1.000000000000
1 d	
3.200000000000	1.000000000000
1 d	
1.600000000000	1.000000000000
1 d	

0.080000000000	1.000000000000
1 d	
0.400000000000	1.000000000000
1 d	
0.200000000000	1.000000000000
1 d	
0.100000000000	1.000000000000
1 d	
0.050000000000	1.000000000000
1 d	
0.025000000000	1.000000000000

**6.1.18 N-ZORA**

6 s	
28016.0879410	-0.203235256130E-03
4198.96948720	-0.157655483010E-02
955.567460750	-0.821439389030E-02
270.389752800	-0.336262770840E-01
87.7881066600	-0.112038411140
31.0844835650	-0.293401807650
1 s	
11.5261307990	1.000000000000
1 s	
4.35352638490	1.000000000000
1 s	
1.09984644970	1.000000000000
1 s	
0.452092221860	1.000000000000
1 s	
0.166424970780	1.000000000000
1 s	
0.080000000000	1.000000000000
4 p	
87.2096735670	-0.216328832670E-02
20.4806983730	-0.160827545230E-01

6.34676190540	-0.695980356570E-01
2.26225055010	-0.203184336000
1 p	
0.861569766450	1.000000000000
1 p	
0.329709527610	1.000000000000
1 p	
0.122098735430	1.000000000000
1 p	
0.060000000000	1.000000000000
1 d	
10.000000000000	1.000000000000
1 d	
5.000000000000	1.000000000000
1 d	
2.837000000000	1.000000000000
1 d	
1.654000000000	1.000000000000
1 d	
0.968000000000	1.000000000000
1 d	
0.335000000000	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000

### 6.1.19 N-DKH

1 s	
48826.8400000	1.000000000000
1 s	
7224.75200000	1.000000000000
1 s	
1634.75000000	1.000000000000
1 s	

---

462.574300000	1.000000000000
1 s	
151.113800000	1.000000000000
1 s	
54.4947300000	1.000000000000
1 s	
21.1140500000	1.000000000000
1 s	
8.62087900000	1.000000000000
1 s	
3.59837800000	1.000000000000
1 s	
1.07720500000	1.000000000000
1 s	
0.422583700000	1.000000000000
1 s	
0.159436400000	1.000000000000
1 s	
0.080000000000	1.000000000000
1 s	
0.040000000000	1.000000000000
1 p	
6000.000000000	1.000000000000
1 p	
3000.000000000	1.000000000000
1 p	
1500.000000000	1.000000000000
1 p	
562.954900000	1.000000000000
1 p	
250.000000000	1.000000000000
1 p	
79.4263200000	1.000000000000
1 p	
40.0000000000	1.000000000000



---

1 p	
20.1325600000	1.000000000000
1 p	
6.36553500000	1.000000000000
1 p	
2.28068700000	1.000000000000
1 p	
0.864472200000	1.000000000000
1 p	
0.329194300000	1.000000000000
1 p	
0.120698200000	1.000000000000
1 p	
0.0600000000000	1.000000000000
1 p	
0.0300000000000	1.000000000000
1 d	
5000.0000000000	1.000000000000
1 d	
2000.0000000000	1.000000000000
1 d	
500.0000000000	1.000000000000
1 d	
200.0000000000	1.000000000000
1 d	
100.0000000000	1.000000000000
1 d	
50.0000000000	1.000000000000
1 d	
25.0000000000	1.000000000000
1 d	
10.0000000000	1.000000000000
1 d	
5.0000000000	1.000000000000
1 d	

2.837000000000	1.000000000000
1 d	
1.654000000000	1.000000000000
1 d	
0.968000000000	1.000000000000
1 d	
0.335000000000	1.000000000000
1 d	
0.150000000000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000
1 d	
0.030000000000	1.000000000000

### 6.1.20 Au-ZORA

6 s	
34912505.0000	0.258816607540E-04
5645256.40000	0.658855931648E-04
1368776.20000	0.155177677980E-03
386416.930000	0.382519148264E-03
116687.790000	0.964149205188E-03
38199.4640000	0.232201900199E-02
1 s	
13834.3580000	0.000000000000
1 s	
5532.90000000	1.000000000000
1 s	
2404.44700000	1.000000000000
1 s	
1107.93600000	1.000000000000
1 s	
527.892600000	1.000000000000
1 s	
255.516400000	1.000000000000
1 s	

124.549400000	1.000000000000
1 s	
60.8848380000	1.000000000000
1 s	
30.0610290000	1.000000000000
1 s	
14.5960700000	1.000000000000
1 s	
7.14634050000	1.000000000000
1 s	
3.53852710000	1.000000000000
1 s	
1.75848260000	1.000000000000
1 s	
0.839540450000	1.000000000000
1 s	
0.367172420000	1.000000000000
1 s	
0.150350540000	1.000000000000
1 s	
0.750836700000E-01	1.000000000000
1 s	
0.346126600000E-01	1.000000000000
5 p	
583439.950000	0.206057924504E-03
116687.790000	0.501552446183E-03
38199.4640000	0.934655306281E-03
13834.3580000	0.223032125150E-02
5532.90000000	0.487778865520E-02
5 p	
583439.950000	0.175137676751E-04
116687.790000	0.102275827524E-03
38199.4640000	0.427710341208E-03
13834.3580000	0.179773602480E-02
5532.90000000	0.649278860187E-02

---

1 p	
2404.44700000	0.000000000000
1 p	
1107.93600000	0.000000000000
1 p	
527.892600000	1.000000000000
1 p	
255.516400000	1.000000000000
1 p	
124.549400000	1.000000000000
1 p	
60.8848380000	1.000000000000
1 p	
30.0610290000	1.000000000000
1 p	
14.5960700000	1.000000000000
1 p	
7.14634050000	1.000000000000
1 p	
3.53852710000	1.000000000000
1 p	
1.75848260000	1.000000000000
1 p	
0.839540450000	1.000000000000
1 p	
0.367172420000	1.000000000000
1 p	
0.150350540000	1.000000000000
1 p	
0.750836700000E-01	1.000000000000
1 p	
0.020000000000	1.000000000000
4 d	
5532.90000000	0.819478679898E-04
2404.44700000	0.180285546050E-03

---

1107.93600000	0.816825836130E-03
527.892600000	0.278168760053E-02
4 d	
5532.90000000	0.680155761389E-04
2404.44700000	0.254605793372E-03
1107.93600000	0.123353496163E-02
527.892600000	0.490946980676E-02
1 d	
255.516400000	0.975073528650E-01
1 d	
124.549400000	1.000000000000
1 d	
60.8848380000	1.000000000000
1 d	
30.0610290000	1.000000000000
1 d	
14.5960700000	1.000000000000
1 d	
7.14634050000	1.000000000000
1 d	
3.53852710000	1.000000000000
1 d	
1.75848260000	1.000000000000
1 d	
0.839540450000	1.000000000000
1 d	
0.367172420000	1.000000000000
1 d	
0.150350540000	1.000000000000
1 d	
0.600000000000E-01	1.000000000000
1 d	
0.030000000000	1.000000000000
4 f	
527.892600000	0.988051173847E-05

---

255.516400000	0.329083075216E-04
124.549400000	0.174057837860E-03
60.8848380000	0.583340656973E-03
1 f	
30.0610290000	1.0000000000000
1 f	
14.5960700000	1.0000000000000
1 f	
7.14634050000	1.0000000000000
1 f	
3.53852710000	1.0000000000000
1 f	
1.75848260000	1.0000000000000
1 f	
0.839540450000	1.0000000000000
1 f	
0.367172420000	1.0000000000000
1 f	
0.150000000000	1.0000000000000
1 f	
0.070000000000	1.0000000000000
1 f	
0.030000000000	1.0000000000000
1 f	
0.010000000000	1.0000000000000
1 g	
50.00000000000	1.0000000000000
1 g	
10.00000000000	1.0000000000000
1 g	
2.55700000000	1.0000000000000
1 g	
1.13020000000	1.0000000000000
1 g	
0.499600000000	1.0000000000000

1 g	
0.206500000000	1.000000000000
1 g	
0.100000000000	1.000000000000
1 g	
0.040000000000	1.000000000000

### 6.1.21 Au-DKH

1 s	
182929160000.	1.000000000000
1 s	
17915395000.0	1.000000000000
1 s	
2791495000.00	1.000000000000
1 s	
570424400.000	1.000000000000
1 s	
137601600.000	1.000000000000
1 s	
37040264.0000	1.000000000000
1 s	
10608426.0000	1.000000000000
1 s	
3276226.10000	1.000000000000
1 s	
1078814.70000	1.000000000000
1 s	
370018.560000	1.000000000000
1 s	
133008.380000	1.000000000000
1 s	
49955.3390000	1.000000000000
1 s	
19510.3000000	1.000000000000
1 s	

---

7934.26390000	1.000000000000
1 s	
3348.33300000	1.000000000000
1 s	
1452.84230000	1.000000000000
1 s	
647.582920000	1.000000000000
1 s	
266.283970000	1.000000000000
1 s	
121.753250000	1.000000000000
1 s	
50.3554930000	1.000000000000
1 s	
26.1048850000	1.000000000000
1 s	
10.5668740000	1.000000000000
1 s	
5.37260060000	1.000000000000
1 s	
1.61838970000	1.000000000000
1 s	
0.751750300000	1.000000000000
1 s	
0.150003270000	1.000000000000
1 s	
0.528263490000E-01	1.000000000000
1 p	
52550552.0000	1.000000000000
1 p	
7344145.20000	1.000000000000
1 p	
1542720.40000	1.000000000000
1 p	
397769.680000	1.000000000000



---

1 p	
118921.020000	1.00000000000000
1 p	
39903.6940000	1.00000000000000
1 p	
14671.2970000	1.00000000000000
1 p	
5843.27630000	1.00000000000000
1 p	
2501.92420000	1.00000000000000
1 p	
1142.91280000	1.00000000000000
1 p	
550.157010000	1.00000000000000
1 p	
276.176840000	1.00000000000000
1 p	
143.473460000	1.00000000000000
1 p	
76.0339910000	1.00000000000000
1 p	
41.4384780000	1.00000000000000
1 p	
22.9076850000	1.00000000000000
1 p	
12.5262820000	1.00000000000000
1 p	
6.79233700000	1.00000000000000
1 p	
3.65422170000	1.00000000000000
1 p	
1.94058450000	1.00000000000000
1 p	
0.968184590000	1.00000000000000
1 p	

---

0.451564050000	1.000000000000
1 p	
0.164681480000	1.000000000000
1 p	
0.080000000000	1.000000000000
1 d	
64397.0000000	1.000000000000
1 d	
16934.0480000	1.000000000000
1 d	
4453.94660000	1.000000000000
1 d	
1580.33120000	1.000000000000
1 d	
653.184040000	1.000000000000
1 d	
297.761760000	1.000000000000
1 d	
144.944720000	1.000000000000
1 d	
73.1439120000	1.000000000000
1 d	
37.7294670000	1.000000000000
1 d	
19.4399550000	1.000000000000
1 d	
9.76933690000	1.000000000000
1 d	
4.80841850000	1.000000000000
1 d	
2.21013670000	1.000000000000
1 d	
0.978228530000	1.000000000000
1 d	
0.395806450000	1.000000000000

---

1 d	
0.142033770000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000
1 f	
103133.0000000	1.000000000000
1 f	
34371.00000000	1.000000000000
1 f	
11457.00000000	1.000000000000
1 f	
3819.00000000	1.000000000000
1 f	
1273.37490000	1.000000000000
1 f	
431.812350000	1.000000000000
1 f	
182.234620000	1.000000000000
1 f	
85.3268120000	1.000000000000
1 f	
41.9007890000	1.000000000000
1 f	
21.3058110000	1.000000000000
1 f	
10.7962320000	1.000000000000
1 f	
5.32272450000	1.000000000000
1 f	
2.48600550000	1.000000000000
1 f	
1.02320780000	1.000000000000
1 f	
0.500000000000	1.000000000000
1 f	

0.250000000000	1.000000000000
1 f	
0.120000000000	1.000000000000
1 f	
0.060000000000	1.000000000000
1 g	
100000.00000000	1.000000000000
1 g	
50000.00000000	1.000000000000
1 g	
5000.0000000000	1.000000000000
1 g	
500.0000000000	1.000000000000
1 g	
50.000000000000	1.000000000000
1 g	
10.000000000000	1.000000000000
1 g	
2.557000000000	1.000000000000
1 g	
1.130200000000	1.000000000000
1 g	
0.499600000000	1.000000000000
1 g	
0.206500000000	1.000000000000
1 g	
0.100000000000	1.000000000000
1 g	
0.040000000000	1.000000000000

### 6.1.22 Sc-ZORA

8 s	
191612.918740	0.230764759420E-03
28723.8503630	0.178903299460E-02
6537.01164900	0.929904011400E-02

1850.30971710	0.377394380110E-01
602.388551560	0.122271483590
216.173247660	0.288148214700
83.7125178800	0.405175430990
32.9087071890	0.205660196230
4 s	
211.343932340	-0.245279914620E-01
65.1289201390	-0.115701581420
10.0343115350	0.559952833170
4.15968845970	0.560877650730
2 s	
6.00090416130	-0.228404943250
0.982557841500	0.719489703780
1 s	
0.424831927730	1.000000000000
1 s	
0.771854620960E-01	1.000000000000
1 s	
0.301472197020E-01	1.000000000000
1 s	
88.5664000000	1.000000000000
1 s	
36.5819000000	1.000000000000
1 s	
11.0358000000	1.000000000000
1 s	
4.49063000000	1.000000000000
1 s	
1.12935000000	1.000000000000
1 s	
3209.42400000	1.000000000000
1 s	
1277.85400000	1.000000000000
1 s	
544.187000000	1.000000000000

---

1 s	
241.568500000	1.000000000000
1 s	
110.069000000	1.000000000000
6 p	
947.341228230	0.247372087440E-02
224.096997320	0.197429670600E-01
71.5603348820	0.903571475490E-01
26.4448244900	0.252016025030
10.3937982850	0.396755359290
4.16063045590	0.232086245170
3 p	
15.5657371350	-0.271294239740E-01
2.11215448650	0.551092566290
0.841847090210	1.00906358060
1 p	
0.322975426520	1.000000000000
1 p	
5.58357000000	1.000000000000
1 p	
2.18594000000	1.000000000000
1 p	
2420.28300000	1.000000000000
1 p	
833.957200000	1.000000000000
1 p	
329.712100000	1.000000000000
1 p	
142.484800000	1.000000000000
1 p	
65.4739300000	1.000000000000
1 p	
31.4402800000	1.000000000000
1 p	
15.4899100000	1.000000000000

1 p	
7.76982200000	1.000000000000
1 p	
0.897480000000E-01	1.000000000000
4 d	
30.9893909930	0.119028374310E-01
8.69054650690	0.676558568500E-01
2.95202563370	0.213325397220
1.07619107450	0.383910755780
5 d	
73.5311797480	0.225063549760E-02
21.7647596390	0.163776101330E-01
7.92337016900	0.633304469520E-01
3.18478897780	0.170562085480
1.34277900190	0.301190202990
1 d	
500.0000000000	1.000000000000
1 d	
5000.000000000	1.000000000000
1 d	
0.383389150950	0.433547162590
1 d	
0.125346861130	0.245092638220
1 d	
0.060000000000	1.000000000000
1 d	
125.983500000	1.000000000000
1 d	
36.0944100000	1.000000000000
1 d	
13.1932200000	1.000000000000
1 d	
5.29089600000	1.000000000000
1 d	
2.27671900000	1.000000000000

1 f	
5.000000000000	1.000000000000
1 f	
10.000000000000	1.000000000000
1 f	
50.000000000000	1.000000000000
1 f	
200.000000000000	1.000000000000
1 f	
2000.000000000000	1.000000000000
1 f	
1.481000000000	1.000000000000
1 f	
0.345000000000	1.000000000000
1 f	
0.110000000000	1.000000000000
1 f	
0.050000000000	1.000000000000

### 6.1.23 Sc-DKH

1 s	
12809350.0000	1.000000000000
1 s	
1543198.00000	1.000000000000
1 s	
309741.600000	1.000000000000
1 s	
82804.0100000	1.000000000000
1 s	
25477.2300000	1.000000000000
1 s	
8662.39700000	1.000000000000
1 s	
3209.42400000	1.000000000000
1 s	



---

1277.85400000	1.000000000000
1 s	
544.187000000	1.000000000000
1 s	
241.568500000	1.000000000000
1 s	
110.069000000	1.000000000000
1 s	
51.2224900000	1.000000000000
1 s	
23.8504400000	1.000000000000
1 s	
10.6519500000	1.000000000000
1 s	
4.95127700000	1.000000000000
1 s	
2.20128400000	1.000000000000
1 s	
0.995208900000	1.000000000000
1 s	
0.426031800000	1.000000000000
1 s	
0.763491400000E-01	1.000000000000
1 s	
0.296666900000E-01	1.000000000000
1 p	
52100.9200000	1.000000000000
1 p	
8878.35600000	1.000000000000
1 p	
2420.28300000	1.000000000000
1 p	
833.957200000	1.000000000000
1 p	
329.712100000	1.000000000000

---

1 p	
142.484800000	1.000000000000
1 p	
65.473930000	1.000000000000
1 p	
31.440280000	1.000000000000
1 p	
15.489910000	1.000000000000
1 p	
7.769822000	1.000000000000
1 p	
3.926292000	1.000000000000
1 p	
1.903938000	1.000000000000
1 p	
0.906686200	1.000000000000
1 p	
0.422304600	1.000000000000
1 p	
0.175304300	1.000000000000
1 p	
0.080000000	1.000000000000
1 d	
5000.0000000	1.000000000000
1 d	
500.0000000	1.000000000000
1 d	
200.0000000	1.000000000000
1 d	
80.0000000	1.000000000000
1 d	
40.0000000	1.000000000000
1 d	
12.598350000	1.000000000000
1 d	

---

36.0944100000	1.000000000000
1 d	
13.1932200000	1.000000000000
1 d	
5.29089600000	1.000000000000
1 d	
2.27671900000	1.000000000000
1 d	
0.997846300000	1.000000000000
1 d	
0.432244800000	1.000000000000
1 d	
0.181040100000	1.000000000000
1 d	
0.705568100000E-01	1.000000000000
1 f	
5.000000000000	1.000000000000
1 f	
10.000000000000	1.000000000000
1 f	
50.000000000000	1.000000000000
1 f	
200.00000000000	1.000000000000
1 f	
2000.0000000000	1.000000000000
1 f	
20000.000000000	1.000000000000
1 f	
1.481000000000	1.000000000000
1 f	
0.345000000000	1.000000000000
1 f	
0.110000000000	1.000000000000
1 f	
0.050000000000	1.000000000000

**6.1.24 O-ZORA**

6 s

8588.50000000	0.189515000000E-02
1297.23000000	0.143859000000E-01
299.296000000	0.707320000000E-01
87.3771000000	0.240001000000
25.6789000000	0.594797000000
3.74004000000	0.280802000000

6 p

8588.50000000	0.189515000000E-02
1297.23000000	0.143859000000E-01
299.296000000	0.707320000000E-01
87.3771000000	0.240001000000
25.6789000000	0.594797000000
3.74004000000	0.280802000000

6 d

8588.50000000	0.189515000000E-02
1297.23000000	0.143859000000E-01
299.296000000	0.707320000000E-01
87.3771000000	0.240001000000
25.6789000000	0.594797000000
3.74004000000	0.280802000000

3 s

42.1175000000	0.113889000000
9.62837000000	0.920811000000
2.85332000000	-0.327447000000E-02

3 p

42.1175000000	0.365114000000E-01
9.62837000000	0.237153000000
2.85332000000	0.819702000000

3 d

42.1175000000	0.365114000000E-01
9.62837000000	0.237153000000
2.85332000000	0.819702000000

1 s

0.905661000000	1.000000000000
1 p	
0.905661000000	1.000000000000
1 d	
0.905661000000	1.000000000000
1 s	
0.255611000000	1.000000000000
1 p	
0.255611000000	1.000000000000
1 d	
0.255611000000	1.000000000000
1 d	
1.292000000000	1.000000000000
1 s	
0.845000000000E-01	1.000000000000
1 p	
0.845000000000E-01	1.000000000000
1 d	
0.845000000000E-01	1.000000000000

**6.1.25 O-DKH**

1 s	
109234.900000	1.000000000000
1 s	
15421.3300000	1.000000000000
1 s	
3272.82800000	1.000000000000
1 s	
870.107200000	1.000000000000
1 s	
268.270600000	1.000000000000
1 s	
91.4928200000	1.000000000000
1 s	
33.6174000000	1.000000000000

---

1 s	
13.0464800000	1.000000000000
1 s	
5.20352300000	1.000000000000
1 s	
1.47742900000	1.000000000000
1 s	
0.577752100000	1.000000000000
1 s	
0.212674300000	1.000000000000
1 s	
0.100000000000	1.000000000000
1 s	
0.050000000000	1.000000000000
1 p	
30000.0000000	1.000000000000
1 p	
3000.00000000	1.000000000000
1 p	
366.406700000	1.000000000000
1 p	
150.000000000	1.000000000000
1 p	
66.2795600000	1.000000000000
1 p	
33.0000000000	1.000000000000
1 p	
18.7455800000	1.000000000000
1 p	
6.42686000000	1.000000000000
1 p	
2.44451300000	1.000000000000
1 p	
0.957717000000	1.000000000000
1 p	

0.368840100000	1.000000000000
1 p	
0.136449600000	1.000000000000
1 p	
0.060000000000	1.000000000000
1 d	
10000.00000000	1.000000000000
1 d	
1000.00000000	1.000000000000
1 d	
250.00000000	1.000000000000
1 d	
100.00000000	1.000000000000
1 d	
40.00000000	1.000000000000
1 d	
18.00000000	1.000000000000
1 d	
6.00000000	1.000000000000
1 d	
2.50000000	1.000000000000
1 d	
1.00000000	1.000000000000
1 d	
0.40000000	1.000000000000
1 d	
0.16000000	1.000000000000
1 d	
0.07000000	1.000000000000

### 6.1.26 H-ZORA

3 s	
34.0613410000	0.602519780000E-02
5.12357460000	0.450210940000E-01
1.16466260000	0.201897260000

1 s	
0.600000000000	1.000000000000
1 s	
0.327230410000	1.000000000000
1 s	
0.183000000000	1.000000000000
1 s	
0.103072410000	1.000000000000
1 s	
0.050000000000	1.000000000000
2 p	
1.848000000000	0.190826193400
0.705600000000	0.847833500400
1 p	
10.000000000000	1.000000000000
1 p	
4.000000000000	1.000000000000
1 p	
0.400000000000	1.000000000000
1 p	
0.200000000000	1.000000000000
1 p	
0.100000000000	1.000000000000
1 p	
0.040000000000	1.000000000000

### 6.1.27 H-DKH

1 s	
34.0613410000	0.602519780000E-02
1 s	
5.12357460000	0.450210940000E-01
1 s	
1.16466260000	0.201897260000
1 s	
0.600000000000	1.000000000000



1 s	
0.327230410000	1.000000000000
1 s	
0.183000000000	1.000000000000
1 s	
0.103072410000	1.000000000000
1 p	
20.000000000000	1.000000000000
1 p	
4.000000000000	1.000000000000
1 p	
1.600000000000	1.000000000000
1 p	
0.800000000000	1.000000000000
1 p	
0.400000000000	1.000000000000
1 p	
0.200000000000	1.000000000000
1 p	
0.100000000000E+00	1.000000000000

## 6.2 Geometrien

### 6.2.1 ScCl<sub>4</sub>

B3LYP

-0.78838378027095	0.91305085566897	0.51427426351808	sc
0.48405374661147	2.71250153462285	-2.60249502903327	cl
-4.60563027720037	0.91309789094882	0.51427426351808	cl
0.48405374661147	2.71250153462285	3.63104355606943	cl
0.48398804083885	-2.68589908709397	0.51427426351808	cl

BLYP

-0.79100555544400	0.91417692031800	0.51329985124400	sc
0.32015786600200	3.22090140855000	-2.62365710762100	cl
-4.80993640258800	0.66365294161700	0.08541537477300	cl

1.02067105658000	2.72306551787300	3.65144220711900	c1
0.31819421102000	-2.95654371096900	0.94487118843500	c1
BP			
-0.79114078552100	0.91417495748000	0.51347571510700	sc
0.31074005251900	3.20784280979200	-2.60062556295200	c1
-4.78214736591500	0.66346626874900	0.08499422629200	c1
1.01182085304200	2.71001318616200	3.62856774851500	c1
0.30880842144600	-2.93024414479300	0.94495938698700	c1
PBE			
-0.79209760826000	0.91416227563800	0.51369436844700	sc
0.30700724019100	3.21343497156900	-2.59638768058800	c1
-4.78145702402300	0.65946672624900	0.07789977801300	c1
1.01947995636600	2.70777730877600	3.62438260178600	c1
0.30514861129600	-2.92958820484300	0.95178244629200	c1
PBE0			
-1.33701140163900	1.30534504579100	-0.18114509339200	sc
1.30996149137700	2.87393421518000	-2.69075734609900	c1
-5.04589734194100	0.49960455468500	0.98090722315300	c1
0.49859265322100	2.02241970571200	3.45950997134000	c1
0.63243577327500	-2.13605044563900	1.00285675992100	c1
C2			
0.00000000000000	0.00000000000000	0.00097120577457	sc
-3.52904247778801	0.54663453605882	-1.88252360032961	c1
-0.53629344522330	-3.53421070829143	1.87961391363596	c1
0.53629344522330	3.53421070829143	1.87961391363596	c1
3.52904247778801	-0.54663453605882	-1.88252360032961	c1
D2d			
0.00000000000000	0.00000000000000	0.00000000000000	sc
0.00000000000000	3.57112728026597	-1.88164121167651	c1
-3.57112728026597	0.00000000000000	1.88164121167651	c1
3.57112728026597	0.00000000000000	1.88164121167651	c1
0.00000000000000	-3.57112728026597	-1.88164121167651	c1

### 6.2.2 LiCl<sub>2</sub>

B3LYP

## 6.2. Geometrien

XCV

0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.17491871423973	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.17491871423973	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	li
BLYP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.21978458866058	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.21978458866058	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	li
BP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.23078090418812	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.23078090418812	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	li
PBE			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.20351593762490	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.20351593762490	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	li
PBE0			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.16089505767849	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.16089505767849	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	li

### 6.2.3 ScF<sub>4</sub>

B3LYP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	sc
2.08236531164400	2.08236531164400	2.08236531164400	f
-2.08236531164400	-2.08236531164400	2.08236531164400	f
2.08236531164400	-2.08236531164400	-2.08236531164400	f
-2.08236531164400	2.08236531164400	-2.08236531164400	f
BLYP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	sc
2.09868783569700	2.09868783569700	2.09868783569700	f
-2.09868783569700	-2.09868783569700	2.09868783569700	f
2.09868783569700	-2.09868783569700	-2.09868783569700	f
-2.09868783569700	2.09868783569700	-2.09868783569700	f
BP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	sc

2.08238577431000	2.08238577431000	2.08238577431000	f
-2.08238577431000	-2.08238577431000	2.08238577431000	f
2.08238577431000	-2.08238577431000	-2.08238577431000	f
-2.08238577431000	2.08238577431000	-2.08238577431000	f
PBE			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	sc
2.08362168162000	2.08362168162000	2.08362168162000	f
-2.08362168162000	-2.08362168162000	2.08362168162000	f
2.08362168162000	-2.08362168162000	-2.08362168162000	f
-2.08362168162000	2.08362168162000	-2.08362168162000	f
PBE0			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	sc
2.06869744135000	2.06869744135000	2.06869744135000	f
-2.06869744135000	-2.06869744135000	2.06869744135000	f
2.06869744135000	-2.06869744135000	-2.06869744135000	f
-2.06869744135000	2.06869744135000	-2.06869744135000	f

### 6.2.4 NaCl<sub>2</sub>

B3LYP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.86423973227163	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.86423973227163	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	na
BLYP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.90788862315583	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.90788862315583	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	na
BP			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.92086159206742	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.92086159206742	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	na
PBE			
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.88437665240593	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.88437665240593	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	na
PBE0			

0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.84871752300145	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.84871752300145	cl
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	na

### 6.2.5 Fe<sub>4</sub>R

0.01454144148211	-0.02097217902125	-0.00372464992349	fe
-4.10731565672431	-4.14634794701841	-0.01983267425014	fe
-1.52178688997266	-2.64308982036376	2.18172266888216	o
-4.94127063274408	-6.81969983936328	2.49163395155713	o
-2.07367947521115	-6.83126307268739	-1.76334111446276	o
-1.49002248583064	-2.37002252528812	4.84882334765681	c
0.00554634577648	-0.03431175477463	5.71456351480447	c
0.00097509861011	-0.04108831216967	8.61906102089434	c
-4.57941645182104	-9.17925328267467	2.45079508321795	c
-3.28372771747789	-10.42093931744220	0.53374554657016	c
-2.11720553390609	-9.21178491556805	-1.48172280928880	c
-0.78236167707958	-10.67882455392560	-3.59387710562742	c
-0.70833733065497	-13.52465929615202	-3.16198212066369	c
1.89009259542071	-9.62944081520784	-3.86123742821755	c
-2.29809199525885	-10.19416463990877	-5.99509333780901	c
-5.67545185601885	-10.58542106748811	4.73047736789606	c
-0.63341536438578	-4.08051178330231	5.69647127818982	h
-3.45445123246408	-2.22588934468723	5.54966224558910	h
-3.15468588862179	-12.46631258707042	0.65321402356812	h
0.31509858051362	-14.03329038433396	-1.42352302829255	h
0.27649525801893	-14.44368784645162	-4.74705971344584	h
-2.61399937849558	-14.34913729633906	-3.06099138438206	h
1.85981918508367	-7.56813715549589	-4.07102346911365	h
2.82033477973653	-10.45883210296518	-5.52828944465827	h
3.05723460911676	-10.07636290123274	-2.20210336366898	h
-4.24048464713947	-10.91738734217578	-5.82284859340202	h
-1.40571236085019	-11.15314766678490	-7.61310507512011	h
-2.40492954374915	-8.16602189184441	-6.41892108252749	h
-5.23490570547941	-14.71786441068255	3.64099175397467	h
-3.86604678085849	-8.55429255236179	7.35465292084014	h

-6.76753206372257	-13.35960684885756	4.01930733798422	c
-4.40527064306954	-10.49209505981615	6.77360564304986	c
-8.52594666253311	-9.07013672464214	5.35691964338399	c
0.97838484360086	1.63147792470572	9.37585092589648	h
0.95992222069245	-1.72773489738596	9.36810871852127	h
-1.93999647932710	-0.03186266989343	9.36635694252986	h
-7.85374656195773	-14.05923443243116	5.64279739093621	h
-7.99820855488064	-13.25943436392898	2.35602910434269	h
-2.57660926008556	-11.53336809459093	6.71092910118666	h
-5.38984244955701	-11.29514545701869	8.43487887741750	h
-9.67337694444230	-8.94342492792996	3.63728411158508	h
-8.10128176920168	-7.17947910115085	6.06650608291741	h
-9.48886220919146	-10.20671431019893	6.79943630758774	h
-1.49782516443748	5.61194761417266	0.00703733958147	fe
-1.48930250022899	2.61367056617357	2.19403612342374	o
-3.39611728092263	7.65905943171038	2.52784110149830	o
-4.84084681425902	5.20302413832610	-1.73962127385412	o
-1.27027003007077	2.43517082874438	4.86037902207697	c
-5.62126585302234	8.52541187007834	2.49045665226624	c
-7.34445595940577	8.03473884796585	0.57041189992656	c
-6.87958525594134	6.42948465080365	-1.45272685372005	c
-8.81630117095227	6.01667967777655	-3.56756834041442	c
-11.31767288052854	7.37354262182198	-3.12992102954146	c
-9.24491937105180	3.17897453675300	-3.84887484080027	c
-7.63977288827094	7.09978179730852	-5.96315318915005	c
-6.29234912553846	10.16737399456869	4.77791893883934	c
-9.13528880755038	10.40436831024835	5.19541043231811	c
-5.14504923472249	9.00119385140082	7.12783100015700	c
-5.11533707300406	12.72540535846053	4.22259650093158	c
-3.17960192578120	2.54551192921750	5.70873937930767	h
-0.16382223567590	4.06118744534310	5.57026781776856	h
-9.19225081802411	8.91311939225112	0.69407745834515	h
-12.28059409636487	6.72166085507580	-1.40456529717512	h
-12.59899213845454	7.00285586162832	-4.72618202072402	h
-11.07476750195661	9.43382582950009	-3.00042377672212	h

-7.44605896690770	2.17841753812814	-4.08879634203624	h
-10.45014692232168	2.80026022055986	-5.50308427942260	h
-10.19093887764627	2.37808787580737	-2.18226313051489	h
-7.40431114036802	9.15722663655179	-5.81863639417348	h
-8.87127141023404	6.71592742642645	-7.59743546722282	h
-5.78154107301767	6.25418799892510	-6.33797844925869	h
-9.50010040964554	11.49157869407950	6.93158106651709	h
-10.03042744190236	8.54160304234848	5.41515910862600	h
-10.09501260701403	11.40452846641561	3.64610724222575	h
-3.09573588640807	8.76085283099539	6.93860706774263	h
-5.97056280475127	7.13347372195890	7.52269869410051	h
-5.51334738126657	10.21598530589889	8.77634480464976	h
-5.40898159436934	14.03337542200345	5.81733248324136	h
-5.95436785302915	13.59790696519532	2.53145803704044	h
-3.07026049035604	12.54528234640715	3.90806672794053	h
5.64742344015625	-1.52718394739605	0.00162327462419	fe
3.04569027305254	-0.04484319770898	2.19496964806210	o
8.36912019246693	-0.91723142088446	2.52634254878936	o
6.96502165761098	1.58150790038972	-1.72949612200732	o
2.77963953057249	-0.15807179949265	4.86070027549503	c
10.23124862270865	0.57488299161554	2.49684770555962	c
10.66912836987820	2.32465776320629	0.58542766263181	c
9.04726915045435	2.73222252606706	-1.43629757597534	c
9.65910195432457	4.62684101523042	-3.54174712450648	c
12.08437817779275	6.11274389840596	-3.09604769119619	c
7.41522241822607	6.41841652568854	-3.81510921683634	c
10.00962911767206	3.07854693881596	-5.94476993473315	c
11.98891866947969	0.32443571662318	4.78371661817230	c
13.61344996145139	2.66656210686790	5.21314551072093	c
10.40463287188675	-0.09729254252199	7.13106810077544	c
13.61565527168006	-1.96921164311053	4.21778336883867	c
3.82901193093432	1.43651111501205	5.71683307571675	h
3.63601043626877	-1.93171192059317	5.56251049258544	h
12.35442758046463	3.48344907775882	0.71601906679854	h
12.00123779319923	7.26143084809755	-1.36382469458735	h

12.40384958424394	7.41665105107344	-4.68536582909671	h
13.74800979019414	4.87236744374851	-2.97403942246958	h
5.64801681411666	5.36192363780175	-4.05503827697626	h
7.68562519965782	7.65572028588856	-5.46566392539676	h
7.19851431103381	7.63405268770351	-2.14415869568119	h
11.67035811095499	1.84061389986175	-5.80352992462078	h
10.30219838494984	4.34476728609321	-7.57150842665951	h
8.34540224158428	1.90014782740594	-6.33174613294836	h
14.73667474317287	2.42956968091423	6.94818797850472	h
12.44722068540781	4.37088518898136	5.44271131353948	h
9.16495372611909	-1.74478967443289	6.92990676929121	h
9.20793932318130	1.55367223657796	7.53901080883392	h
11.64060248553883	-0.40394782731863	8.77710447449716	h
14.89595974675018	-2.37482053957312	5.81023845188023	h
14.78929983250281	-1.67144562936416	2.52692269466785	h
14.95993453036754	3.00665231358047	3.66621959592220	h
12.43884919927841	-3.64967693461818	3.89566823572946	h
-0.00469218962964	3.02005991946944	-2.19064028582227	o
-0.88036475657327	8.34400384435273	-2.50463337663256	o
1.60294873145614	6.92539977280845	1.75542316257062	o
-0.10728352382360	2.76433275006500	-4.85781277418448	c
0.02353653718775	-0.00763260326787	-5.72201281465145	c
0.02810400490215	-0.00085793559881	-8.62651032074132	c
0.61135470319511	10.20860214646152	-2.46203139394604	c
2.35060748048146	10.63781372052146	-0.54210569434364	c
2.75434365848937	9.00841260467719	1.47485365532032	c
4.63886156224377	9.61495228605340	3.59006552830846	c
6.12440917693346	12.04321427658354	3.15775858307922	c
6.43128555967076	7.37420969509594	3.86167017546894	c
3.08089397849377	9.95477604140158	5.98836969274165	c
0.36832460270793	11.97498383003991	-4.74298168476249	c
1.49061019061309	3.81796270307910	-5.70337822667807	h
-1.87943265111913	3.62086428247031	-5.56301504942439	h
3.48386481747631	12.34515091558670	-0.66242076858448	h
7.26916927602078	11.97128941573223	1.42255926803837	h



7.43145894391994	12.35125095107783	4.74663830455039	h
4.88456184555281	13.70813279238314	3.04894060175289	h
5.37658035256916	5.60270118491054	4.07614273681671	h
7.65088636680977	7.63423032194644	5.52729922824025	h
7.66450940146144	7.17472266083760	2.20152699724247	h
1.76444471444009	11.55530970304432	5.81455080658617	h
4.33155999115903	10.33451269935454	7.60817478001591	h
1.96765639862193	8.25444217085002	6.40946867313262	h
-3.91656671543716	12.56182689743716	-3.66267069051565	h
0.80558074030125	14.92528262491497	-4.03621093695205	c
1.42614218851272	11.25997198719327	-6.78767654276082	c
-2.85640586940653	12.08465029833511	-5.37707924023015	c
0.04233742104812	-1.93876626770854	-9.38153900112210	h
1.70270169721526	0.98162761339726	-9.37247776500686	h
-1.65684938582838	0.95869200907388	-9.37841717378897	h
0.21554970516127	16.07112553699375	-5.66254313779087	h
2.81145306759021	15.33779658013982	-3.65641758721944	h
-0.31330523055045	15.45680774344855	-2.37526840463241	h
0.92578432070877	9.31227865391469	-7.36912822191265	h
3.53111741582072	11.24798167579574	-6.72174589274529	h
0.97713195527044	12.44935796550089	-8.44820711481495	h
-3.43360377535807	10.23100673778211	-6.07599628683205	h
-3.11978642906472	13.54147407799839	-6.82921271998978	h
2.65770118170745	-1.51265006481788	-2.19702755966366	o
7.70599455608871	-3.41387881548929	-2.51855498799042	o
5.23456177534949	-4.87734876145441	1.73360249658050	o
2.48808882560255	-1.28201656681578	-4.86317014736210	c
8.57544614507794	-5.63975871154657	-2.48647499960831	c
8.07742964777384	-7.36951750546630	-0.57510408955620	c
6.46255296587779	-6.91257987170193	1.44354656486753	c
6.04583437032834	-8.86056422278275	3.54917941681956	c
7.40655046566448	-11.35638013795261	3.10519018552893	c
3.20608265605916	-9.28867030713938	3.81772459760454	c
7.11722207845712	-7.68848246535255	5.95356094003202	c
2.60421815677869	-3.18843639477781	-5.71817667089463	h

4.11584021065879	-0.17055910882518	-5.56125382480304	h
9.04176626837561	-9.17988067170288	-0.65708418239273	h
6.78146501343636	-12.29816854805865	1.35846165223176	h
7.00919589232000	-12.65553651948480	4.68049600522414	h
9.46910323425488	-11.11566873125341	3.01098923472426	h
2.20529133141172	-7.49019540709695	4.05658785228690	h
2.82048784754161	-10.49670410150229	5.46810734110000	h
2.41299489426840	-10.23308354664356	2.14647361001720	h
9.16340037135648	-7.35677319339933	5.78593846539310	h
6.81017939983281	-8.95876950295722	7.57365515538254	h
6.20681445811742	-5.87059629995544	6.37143226843450	h
13.08097620047154	-2.66843860477456	-3.89232720018165	h
10.70077183155695	-6.01357107852534	-4.53058404255017	c
12.56234657208402	-8.16118230358766	-4.07157148965034	c
9.07852521830545	-6.84943089834159	-6.81788381268825	c
11.93175256859918	-3.54567208538476	-5.39027897626037	c
13.80288365345049	-8.37057717120412	-5.72752703508612	h
11.59141291805612	-9.97603545877310	-3.79425798027836	h
13.77516326292403	-7.82457675159803	-2.41336717028815	h
7.65593193519928	-5.41157051897369	-7.28910966465227	h
8.08472776954173	-8.63958722458229	-6.44733500249176	h
10.27783981695706	-7.13482865549271	-8.49773494324961	h
10.49067398587274	-2.18273556201204	-5.96312295353423	h
13.17556454510387	-3.94236525463324	-7.00754616153197	h
-2.59770049184409	-1.55096425923632	-2.20538392798516	o
-6.77145891432683	-4.97140798280993	-2.54496201895482	o
-6.80210460068362	-2.12047664959232	1.72110006944006	o
-2.31424915246120	-1.50587728687482	-4.87124683623728	c
-9.13146400214950	-4.61171186896586	-2.51193149840045	c
-10.38174073126111	-3.32457603444701	-0.59470621723573	c
-9.18013389498535	-2.16357940966581	1.43001801651529	c
-10.65923187487601	-0.84091294710971	3.54160917450931	c
-13.50074481376655	-0.76493084456093	3.09700767199839	c
-9.61186447378806	1.83537179996943	3.82351093858156	c
-10.18264487028240	-2.36293416310496	5.93877005471942	c

-10.52644082965857	-5.69868225759645	-4.80134965137173	c
-13.10657064926085	-4.48416103391474	-5.22398497899142	c
-8.94616881006538	-5.26225948916409	-7.14867278808504	c
-10.78535407707976	-8.50352506367862	-4.24515793950922	c
-4.02195673382020	-0.64709698054309	-5.72117188658653	h
-2.16796924313728	-3.46699523357626	-5.58102035864357	h
-12.42189835716085	-3.16563874045160	-0.71970403247627	h
-14.00266926441503	0.27792956004426	1.36808602669160	h
-14.42966985906834	0.20011631301254	4.68870308519254	h
-14.32229373867129	-2.67038502254280	2.97126152526637	h
-7.55328390922566	1.80337684925680	4.06016510358328	h
-10.46483009325293	2.76315545077411	5.48003529153991	h
-10.03589063973535	3.00232484106663	2.15853762072829	h
-11.00099637881446	-4.26538367676498	5.79387720427112	h
-11.06575161926510	-1.41752314827881	7.57074686708612	h
-8.15168832022104	-2.55150236060130	6.31941756059887	h
-13.96015609884997	-5.24008166496213	-6.96440749666470	h
-12.95078352848839	-2.42332035707000	-5.43925878415835	h
-14.44195496772009	-4.87533620327657	-3.67977082098630	h
-7.04706789085711	-6.06740937193995	-6.95249844348467	h
-9.86412210627748	-6.14172095671483	-8.79611511794227	h
-11.69225436598466	-9.49042501258402	-5.83977108962974	h
-11.94875254359244	-8.83911205336041	-2.55397979137232	h
-8.92380012353857	-9.36964884520196	-3.93104390623566	h
-8.73889421500810	-3.23282227879755	-7.55048522503657	h

### 6.2.6 PNOMS

-10.33346460062950	-9.63345601050207	-6.63979692369579	c
-10.32481275475243	-9.34835369311200	-4.01880160951515	c
-11.12671725991002	-7.08287309608052	-2.93664696079933	c
-11.93566010620385	-5.10037399585937	-4.47578446442243	c
-11.94341100631860	-5.38522736074770	-7.09617304427991	c
-11.14296397122696	-7.65218098029003	-8.17828241516105	c
-9.68788295356213	-10.91122360402157	-2.80635027829777	h
-12.58082971741667	-3.82313072571266	-8.30970579009152	h

-11.15223946447479	-7.96626383308478	-11.07144712111386	c
-10.48908002089863	-9.81548753242035	-11.74073341539292	h
-11.66833856079100	-7.09406541398759	-15.39049595459838	c
-10.77413794862523	-9.53389048666376	-15.83617909847066	c
-12.33723978560537	-5.54520466544094	-17.41565743314864	c
-10.54774529809765	-10.42404500651539	-18.30658052345709	c
-10.24557263231852	-10.75399860964166	-14.23923355404873	h
-12.11265112419827	-6.43600456451218	-19.88684951948870	c
-13.04236127505928	-3.62231062205019	-17.06471628752883	h
-11.21783245825068	-8.87490539110460	-20.33260745871560	c
-9.84182035384518	-12.34669960272612	-18.65807012425056	h
-12.64092744470955	-5.21464636889558	-21.48319488693664	h
-10.96855641652878	-9.85650813570785	-23.06087681029538	c
-10.28094115966048	-11.72760110478597	-23.39956240257790	h
-12.53606042689110	-5.85801486337142	-24.58163068155638	o
-11.38886473556614	-9.25737461173430	-27.53222748621984	c
-8.64517856473456	-9.91886081633113	-28.00226660916029	c
-13.04539437975725	-11.57362834772967	-27.80921626507794	c
-12.24511405629232	-7.18847939360295	-29.31338814983711	c
-7.42558737630083	-8.21599176498232	-27.74925431459734	h
-8.00771784502776	-11.40991004698314	-26.65261567206946	h
-8.38375867137856	-10.64130207910734	-29.96758734425486	h
-15.05986781378048	-11.08746018670958	-27.41326439754027	h
-12.91754332393833	-12.34532255939824	-29.76906703712049	h
-12.43807293763682	-13.07673384121622	-26.45901443506692	h
-12.09178609264058	-7.82742946305313	-31.31868775787071	h
-14.25449441421470	-6.67327428885742	-28.92851340251024	h
-11.05003397453317	-5.46719278931056	-29.06801792606923	h
-11.61709799810385	-8.35863442420972	-25.03426658087487	n
-9.51220901788996	-11.95684372666596	-7.74879567809991	o
-8.77461627228800	-13.67608026171964	-5.79875668464349	c
-7.26434992672937	-12.86840990021474	-4.72391916833900	h
-10.35075156830864	-14.03336975282549	-4.58358046303688	h
-8.15684245336859	-15.41288238565222	-6.62965104155489	h
-12.55068393917290	-3.36246757275085	-3.64515911000550	h

## 6.2. Geometrien

CV

-10.36299035977641	-8.61964288642349	1.38807594504124	o
-11.86797550701202	-4.65280654951211	0.96123467318603	o
-11.11881161013406	-6.76856436433835	-0.04350272057898	n
-11.91684665566565	-6.11103322395480	-12.66267125554372	c
-12.57077924754093	-4.29462471089720	-12.06138614625135	h

### 6.2.7 $\text{ReF}_4(\text{CN})_2$

0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000	re
0.000000000000000	0.000000000000000	4.18027476966500	c
0.000000000000000	0.000000000000000	-4.18027476966500	c
0.000000000000000	0.000000000000000	6.40098327913300	n
0.000000000000000	0.000000000000000	-6.40098327913300	n
0.000000000000000	3.80274008232300	0.000000000000000	f
3.80274008232300	0.000000000000000	0.000000000000000	f
-3.80274008232300	0.000000000000000	0.000000000000000	f
0.000000000000000	-3.80274008232300	0.000000000000000	f

### 6.2.8 $\text{ReCl}_4(\text{CN})_2$ -Paper

0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000	re
0.000000000000000	4.43348614180501	0.000000000000000	cl
0.000000000000000	-4.43348614180501	0.000000000000000	cl
0.000000000000000	0.000000000000000	4.05988731386296	c
0.000000000000000	0.000000000000000	-4.05988731386296	c
0.000000000000000	0.000000000000000	6.27959914429352	n
0.000000000000000	0.000000000000000	-6.27959914429352	n
-4.43348614180501	0.000000000000000	0.000000000000000	cl
4.43348614180501	0.000000000000000	0.000000000000000	cl

### 6.2.9 $\text{ReCl}_4(\text{CN})_2$ -DFT

0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000	re
0.000000000000000	4.68248210723814	0.000000000000000	cl
0.000000000000000	-4.68248210723814	0.000000000000000	cl
0.000000000000000	0.000000000000000	4.13487542054175	c

0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.13487542054175	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	6.35458725097231	n
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-6.35458725097231	n
-4.68248210723814	0.0000000000000000	0.0000000000000000	cl
4.68248210723814	0.0000000000000000	0.0000000000000000	cl

**6.2.10  $\text{ReBr}_4(\text{CN})_2$** 

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	re
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.13220567912500	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.13220567912500	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	6.35261739241400	n
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-6.35261739241400	n
0.0000000000000000	4.92201404038300	0.0000000000000000	br
-4.92201404038300	0.0000000000000000	0.0000000000000000	br
0.0000000000000000	-4.92201404038300	0.0000000000000000	br
4.92201404038300	0.0000000000000000	0.0000000000000000	br

**6.2.11  $\text{ReI}_4(\text{CN})_2$** 

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	re
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.07906941197200	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.07906941197200	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	6.29873402255700	n
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-6.29873402255700	n
0.0000000000000000	5.27544658201700	0.0000000000000000	i
-5.27544658201700	0.0000000000000000	0.0000000000000000	i
0.0000000000000000	-5.27544658201700	0.0000000000000000	i
5.27544658201700	0.0000000000000000	0.0000000000000000	i

**6.2.12  $\text{ReAt}_4(\text{CN})_2$** 

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	re
0.0000000000000000	0.0000000000000000	4.11271838332566	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	-4.11271838332566	c
0.0000000000000000	0.0000000000000000	6.33381160345387	n

0.0000000000000000	0.0000000000000000	-6.33381160345387	n
0.0000000000000000	5.59260248922757	0.0000000000000000	at
-5.59260248922757	0.0000000000000000	0.0000000000000000	at
0.0000000000000000	-5.59260248922757	0.0000000000000000	at
5.59260248922757	0.0000000000000000	0.0000000000000000	at

### 6.2.13 ReCl<sub>6</sub>

2.03404224583359	-0.62764686242208	-0.07991774037890	re
2.03404224583359	-5.07039266157113	-0.07991774037890	cl
2.03404224583359	3.81509893672696	-0.07991774037890	cl
-2.40870355331546	-0.62764686242208	-0.07991774037890	cl
6.47678804498264	-0.62764686242208	-0.07991774037890	cl
2.03404224583359	-0.62764686242208	4.36282805877015	cl
2.03404224583359	-0.62764686242208	-4.52266353952794	cl

## 6.3 Energien

### 6.3.1 Au

ZORA (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19714.8467687723

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.06594301851356

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19715.9127117908

ZORA (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19714.8243070756

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.00075475719204

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19715.8250618328

DKH (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19055.8491330387

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07260948891466

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19056.9217425276

DKH (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19055.8329087168

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.00003006639040

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19056.8329387832

### 6.3.2 F

ZORA (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -99.5981757204300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.279487356689364  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -99.8776630771194

ZORA (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -99.5545975858800  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.191570035325265  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -99.7461676212053

DKH (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -99.5598656642800  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.279619945440657  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -99.8394856097207

DKH (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -99.5164904233100  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.192774555351165  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -99.7092649786612

### 6.3.3 Cl

ZORA (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -461.786999284500  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.178865840927503  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -461.965865125428

ZORA (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -461.700889157100  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.136187271569873  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -461.837076428670

DKH (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -461.116815467800  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.179646225227856  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -461.296461693028

DKH (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -461.028128014300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.138139143397768



! 2c-MP2 energy in a.u. is : -461.166267157698

### 6.3.4 Br

ZORA (Anion, 28 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2622.78556804540

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.178626913273992

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2622.96419495867

ZORA (Neutral, 28 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2622.70872153420

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.138083219754186

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2622.84680475395

ZORA (Anion, 18 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2622.78556804540

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.668838630336576

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2623.45440667574

ZORA (Neutral, 18 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2622.70872153420

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.626276254987824

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2623.33499778919

DKH (Anion, 28 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2606.11507613990

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.179249384568201

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2606.29432552447

DKH (Neutral, 28 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2606.03862652870

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.138695214055134

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2606.17732174276

DKH (Anion, 18 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2606.11507613990

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.670321357853212

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2606.78539749775

DKH (Neutral, 18 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2606.03862652870

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.627734772630417

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2606.66636130133

### 6.3.5 I

ZORA (Anion, 46 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7224.90140740690

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.151597158080705

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7225.05300456498

ZORA (Neutral, 46 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7224.82955315300

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.117383721719919

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7224.94693687472

ZORA (Anion, 36 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7224.90140740690

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.645460911035092

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7225.54686831794

ZORA (Neutral, 36 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7224.82955315300

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.607793086559475

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7225.43734623956

DKH (Anion, 46 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7120.17601490370

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.151294512860088

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7120.32730941656

DKH (Neutral, 46 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7120.10579741640

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.117297283492580

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7120.22309469989

DKH (Anion, 36 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7120.17601490370

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.645316374939495

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7120.82133127864

DKH (Neutral, 36 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -7120.10579741640

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.607816587583388

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -7120.71361400398

### 6.3.6 At

DKH (Anion, 78 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -22938.5379203258

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.134683019208965

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -22938.6726033450

DKH (Neutral, 78 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -22938.4886580968

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.101752840947615

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -22938.5904109377

DKH (Anion, 68 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -22938.5379203258

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.577101330300661

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -22939.1150216561

DKH (Neutral, 68 Rumpfelektronen)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -22938.4886580968

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.539142814460534

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -22939.0278009113

### 6.3.7 Re

ZORA (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17160.3213924819

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.881044352028062

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17161.2024368339

ZORA (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17160.3062496504

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.836648127792699

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17161.1428977782

DKH (Anion)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -16618.1311956485

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.836647013221693

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -16618.9678426617

DKH (Neutral)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -16618.1441522752

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.797721846524606

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -16618.9418741217

### 6.3.8 NaCl<sub>2</sub>

ZORA (Anion,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.86931501560

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613462753770504

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.48277776937

ZORA (Neutral,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.66997266770

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.597735361264282

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.26770802896

ZORA (Anion,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.86891337270

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613330165428535

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.48224353813

ZORA (Neutral,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.66977508600

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.597544906498485

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.26731999250

ZORA (Anion,BP86)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.86877005040

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613292215568528

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.48206226597

ZORA (Neutral,BP86)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.66969550200

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.597487824582050

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.26718332658

ZORA (Anion,PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.86914554990

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613400625152441

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.48254617505

ZORA (Neutral,PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.66989531360

! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.597648003429383

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.26754331703

ZORA (Anion,PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.86942637550  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613511813189436  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.48293818869

ZORA (Neutral,PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1085.67001547560  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.597802225431345  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1086.26781770103

DKH (Anion,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.43484653730  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.614159740205492  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1085.04900627751

DKH (Neutral,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.23544896400  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.598445888477298  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1084.83389485248

DKH (Anion,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.43444443880  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.614026107877483  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1085.04847054668

DKH (Neutral,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.23525039310  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.598252438465670  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1084.83350283157

DKH (Anion,BP86)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.43430095770  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.613988194569487  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1085.04828915227

DKH (Neutral,BP86)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.23517049540  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.598196950469133  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1084.83336744587

DKH (Anion,PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.43467683490  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.614096908034019

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1085.04877374293  
DKH (Neutral,PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.23537112930  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.598357304800789  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1084.83372843410  
DKH (Anion,PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.43495769270  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.614209606283297  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1085.04916729898  
DKH (Neutral,PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1084.23549177890  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.598513967263269  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1084.83400574616

### 6.3.9 LiCl<sub>2</sub>

ZORA (Anion,B3LYP)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -931.141778862700  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.391449568080045  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.533228430780  
ZORA (Neutral,B3LYP)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -930.938030673300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.378528664259687  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.316559337560  
ZORA (Anion,BLYP)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -931.141390969900  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.391422950054523  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.532813919955  
ZORA (Neutral,BLYP)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -930.937594772500  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.378614373605441  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.316209146105  
ZORA (Anion,BP86)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -931.141267720700  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.391417659325136  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.532685380025

ZORA (Neutral,BP86)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -930.937462782300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.378635782886471  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.316098565187

ZORA (Anion,PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -931.141553374400  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.391431641305707  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.532985015706

ZORA (Neutral,PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -930.937772279300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.378583008703252  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.316355288003

ZORA (Anion,PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -931.141860319400  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.391459670222665  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.533319989623

ZORA (Neutral,PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -930.938131268900  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.378502408662567  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -931.316633677563

DKH (Anion,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.801134346400  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.394893499789575  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -930.196027846190

DKH (Neutral,B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.576116589700  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.381776256249631  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -929.957892845950

DKH (Anion,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.800751135600  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.394857275055255  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -930.195608410655

DKH (Neutral,BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.576017667800  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.381609513131466

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -929.957627180931  
DKH (Anion,BP86)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.800628933500  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.394850017270100  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -930.195478950770  
DKH (Neutral,BP86)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.575971267800  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.381569989834205  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -929.957541257634  
DKH (Anion,PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.800911914700  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.394869161397669  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -930.195781076098  
DKH (Neutral,PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.576070643900  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.381668934081108  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -929.957739577981  
DKH (Anion,PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.801214217200  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.394907099617935  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -930.196121316818  
DKH (Neutral,PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -929.576116200900  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.381830088040491  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -929.957946288940

### 6.3.10 ScF<sub>4</sub>

Anion (ZORA, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1164.30531234080  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07810943748599  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.38342177829

Neutral (ZORA, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1163.91419373280  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11156882966514  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.02576256247



Anion (DKH, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1162.37844552690  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07988390838286  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.45832943528

Neutral (DKH, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1161.98730970670  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11332012351446  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.10062983021

Anion (ZORA, BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1164.30528912520  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.08014950754047  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.38543863274

Neutral (ZORA, BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1163.91389928430  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11279163222587  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.02669091653

Anion (DKH, BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1162.37843552330  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.08193998366341  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.46037550696

Neutral (DKH, BLYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1161.98703246680  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11456037170234  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.10159283850

Anion (ZORA, BP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1164.30531277300  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07811192736482  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.38342470036

Neutral (ZORA, BP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1163.91419376590  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11157056402804  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.02576432993

Anion (DKH, BP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1162.37844597590  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07988641776766

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.45833239367  
Neutral (DKH, BP)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1161.98730975880  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11332164374866  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.10063140255  
Anion (ZORA, PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1164.30533668360  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07826266595282  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.38359934955  
Neutral (ZORA, PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1163.91419380830  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11165818456008  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.02585199286  
Anion (DKH, PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1162.37847102920  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.08003833496542  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.45850936417  
Neutral (DKH, PBE)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1161.98731123660  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11341074283480  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.10072197943  
Anion (ZORA, PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1164.30475373580  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07649555357884  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.38124928938  
Neutral (ZORA, PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1163.91393691920  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11065438557523  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1165.02459130478  
Anion (DKH, PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1162.37787266840  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07825739182168  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.45613006022  
Neutral (DKH, PBE0)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1161.98703552930

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11239011124796

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1163.09942564055

Anion(ZORA, 1c-B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1158.13877233700

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07794146702544

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1159.21671380403

Neutral(ZORA, 1c-B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1157.74865559000

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.11106751732384

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1158.85972310732

Anion(DKH, 1c-B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1158.15091494840

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.07934976747579

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1159.23026471588

Neutral(DKH, 1c-B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1157.88312932320

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.00071055207026

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1158.88383987527

### 6.3.11 $\text{ScCl}_4$

Anion (ZORA, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.68969071490

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33848631809573

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.02817703300

Neutral (ZORA, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.44385066410

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.31101250688625

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.75486317099

Anion (DKH, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.23256076700

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36163442014350

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.59419518714

Neutral (DKH, B3LYP)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.98672078550

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33170310563103

```
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.31842389113
Anion (ZORA, BLYP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.69565256900
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33712585489391
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.03277842389
Neutral (ZORA, BLYP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.44867600230
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30979561971248
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.75847162201
Anion(DKH, BLYP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.23853796840
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36027082519070
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.59880879359
Neutral (DKH, BLYP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.99157283660
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33043662140944
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.32200945801
Anion (ZORA, BP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.68433871050
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33991568719274
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.02425439769
Neutral (ZORA, BP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.43859788520
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.32146154893924
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.76005943414
Anion (DKH, BP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.22719206660
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36306447904598
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.59025654565
Neutral (DKH, BP)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.98145358740
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33306993078229
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.31452351818
Anion (ZORA, PBE)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.68382104440
```

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33999903343935

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.02382007784

Neutral (ZORA, PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.43831017750

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.31239824337336

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.75070842087

Anion (DKH, PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.22667371040

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36314828849042

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.58982199889

Neutral (DKH, PBE)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.98114838630

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33314617487078

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.31429456117

Anion (ZORA, PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.60812173930

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.35189622102947

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.96001796033

Neutral (ZORA, PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.47753166640

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.37575491652097

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.85328658292

Anion (DKH, PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.15109444990

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.37510340727466

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.52619785717

Neutral (DKH, PBE0)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.02060038950

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.40328552854046

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.42388591804

Anion(ZORA, D2d)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.68953443510

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.32132414605729

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.01085858116

Neutral(ZORA, D2d)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.44384711670  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.31088311502268  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.75473023172

Anion(DKH, D2d)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.23240449810  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.34327500294678  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.57567950105

Neutral(DKH, D2d)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.97823542170  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33263144180890  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.31086686351

Anion(ZORA, C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.69001555530  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33552116128987  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2614.02553671659

Neutral(ZORA, C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2612.44430627270  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.31076130865517  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2613.75506758135

Anion(DKH, C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2608.23288712460  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36007825630322  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.59296538090

Neutral(DKH, C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2607.98717398620  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.33145417326558  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2609.31862815947

Anion(ZORA, 1c-C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2598.19625887690  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.34577983706411  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2599.54203871396

Neutral(ZORA, 1c-C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2597.97068664830  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36539815576051  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2599.33608480406

Anion(DKH, 1c-C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2598.24656086540  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.36871968896725  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2599.61528055437

Neutral(DKH, 1c-C2)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -2598.02100687160  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.39213642246863  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -2599.41314329407

### 6.3.12 Fe<sub>4</sub>R

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -9409.87989465640  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.159691812589112  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -9410.03958646899

### 6.3.13 PNOMS

ZORA

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1179.55493825720  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -4.44308796197708  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1183.99802621918

DKH

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -1178.76495414870  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -4.01905759048331  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -1182.78401173918

### 6.3.14 [ReF<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>

ZORA (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1163086643  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87513334940090  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9914420137

ZORA (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1163086641  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87513333800539  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9914420021

ZORA (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1164553443  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87493075522907  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9913860995

ZORA (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1163075540  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87512841920842  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9914359732

ZORA (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1163852951  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87501509008855  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9914003852

ZORA (yz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17744.1163852952  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.87501506025426  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17745.9914003555

DKH (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2883238433  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88968339065949  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1780072340

DKH (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2883238623  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88968339271882  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1780072550

DKH (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2884734225  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88948912134509  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1779625438

DKH (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2883228007  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88967818859324  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1780009893

DKH (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2884023087  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88956939290289



! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1779717016  
DKH (yz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -17307.2884023221  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.88956939533569  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -17309.1779717174

### 6.3.15 $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

ZORA (x-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787933371  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60803227741091  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868256145

ZORA (y-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787933376  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60803227908754  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868256167

ZORA (z-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1788009481  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60797869009505  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867796382

ZORA (xy-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787907023  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60802625903501  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868169613

ZORA (xz-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787926200  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60799679093327  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867894109

ZORA (yz-Richtung, Paperstruktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787926199  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60799679944043  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867894193

ZORA (x-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6176837090  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56604552491171  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1837292339

ZORA (y-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6176837086  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56604533298939  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1837290416

ZORA (z-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6178060751  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56585941501025  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1836654901

ZORA (xy-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6176794473  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56604498136718  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1837244287

ZORA (xz-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6177445906  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56594326572064  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1836878563

ZORA (yz-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19192.6177445908  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.56594326419729  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.1836878550

ZORA (x-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832436480  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630837582434  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7695520238

ZORA (y-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832436480  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630837608544  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7695520241

ZORA (z-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832151688  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58624927809148  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7694644469

ZORA (xy-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832399310  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630519988935

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7695451309  
ZORA (xz-Richtung, Punktladung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832235134  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58627363784178  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7694971512  
ZORA (yz-Richtung, Punktladung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1832235138  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58627364120962  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7694971550  
ZORA (x-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787933371  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60803227741091  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868256145  
ZORA (y-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787933376  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60803227908754  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868256167  
ZORA (z-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1788009481  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60797869009505  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867796382  
ZORA (xy-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787907023  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60802625903501  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7868169613  
ZORA (xz-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787926200  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60799679093327  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867894109  
ZORA (yz-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19193.1787926199  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60799679944043  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19194.7867894193  
DKH4 (x-Richtung, DFT-Struktur)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2593114064

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58439117479584

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8437025812

DKH4 (y-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2593114097

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58439093667692

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8437023464

DKH4 (z-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2594350802

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58420873995393

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8436438202

DKH4 (xy-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2593073517

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58438977034209

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8436971220

DKH4 (xz-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2593732630

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58429052140122

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8436637844

DKH4 (yz-Richtung, DFT-Struktur)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18753.2593732779

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58429055905810

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18754.8436638370

DKH4 (x-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8746019151

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60800944795884

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4826113631

DKH4 (y-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8746019149

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60800944628722

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4826113612

DKH4 (z-Richtung, Punktladung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8746117515

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60795742837581

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4825691799

DKH4 (xy-Richtung, Punktladung)

```
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8745993383
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60800328306440
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4826026214
DKH4 (xz-Richtung, Punktladung)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8746024719
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60797467521590
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4825771471
DKH4 (yz-Richtung, Punktladung)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8746024716
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.60797463990138
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4825771115
DKH4 (x-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785378664
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630556809503
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4648434345
DKH4 (y-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785378666
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630556520436
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4648434318
DKH4 (z-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785132274
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58624704533725
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4647602727
DKH4 (xy-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785342613
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58630221232484
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4648364736
DKH4 (xz-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785198537
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58627096365038
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4647908174
DKH4 (yz-Richtung, Punktladung, DFT-Struktur)
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -18728.8785198537
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.58627096012457
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -18730.4647908138
```

**6.3.16 [ReCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>**

ZORA (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990121471  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30556182397587  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045739711

ZORA (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990121470  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30556182411567  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045739711

ZORA (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990121473  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30556182388925  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045739712

ZORA (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990093159  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30555812252027  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045674384

ZORA (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990093159  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30555812278562  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045674387

ZORA (yz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19931.2990093159  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30555812289819  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19932.6045674388

DKH (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584216760  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847900323885  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9669006792

DKH (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584216978  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847903146166  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9669007293

DKH (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584216684

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847900720928

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9669006756

DKH (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584190656

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847517149165

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9668942371

DKH (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584190151

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847514506466

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9668941602

DKH (yz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -19490.6584190322

! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.30847516863870

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -19491.9668942008

DKH (x-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775907503

DKH (y-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775907915

DKH (z-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775907836

DKH (xy-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775921346

DKH (xz-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775921353

DKH (yz-Richtung, B3LYP)

! Total energy = -19500.9775921945

DKH (x-Richtung, BP)

! Total energy = -19503.1302522529

DKH (y-Richtung, BP)

! Total energy = -19503.1302522855

DKH (z-Richtung, BP)

! Total energy = -19503.1302522799

DKH (xy-Richtung, BP)

! Total energy = -19503.1302543017

DKH (xz-Richtung, BP)

---

! Total energy = -19503.1302543055  
DKH (yz-Richtung, BP)  
! Total energy = -19503.1302543554  
DKH (x-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607649911  
DKH (y-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607650066  
DKH (z-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607650133  
DKH (xy-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607671714  
DKH (xz-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607673499  
DKH (yz-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19499.5607671556  
DKH (x-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410847372  
DKH (y-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410847460  
DKH (z-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410847531  
DKH (xy-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410860489  
DKH (xz-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410862115  
DKH (yz-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19499.4410860415  
DKH (x-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501025431  
DKH (y-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501025878  
DKH (z-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501025808  
DKH (xy-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501043613



DKH (xz-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501043587  
DKH (yz-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19501.6501044264  
ZORA (x-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081228029  
ZORA (y-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081228032  
ZORA (z-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081228032  
ZORA (xy-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081240971  
ZORA (xz-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081240970  
ZORA (yz-Richtung, B3LYP)  
! Total energy = -19940.5081240967  
ZORA (x-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046363362  
ZORA (y-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046363363  
ZORA (z-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046363363  
ZORA (xy-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046380321  
ZORA (xz-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046380323  
ZORA (yz-Richtung, BLYP)  
! Total energy = -19940.8046380320  
ZORA (x-Richtung, BP)  
! Total energy = -19942.2819949136  
ZORA (y-Richtung, BP)  
! Total energy = -19942.2819949136  
ZORA (z-Richtung, BP)  
! Total energy = -19942.2819949135  
ZORA (xy-Richtung, BP)

! Total energy = -19942.2819968370  
ZORA (xz-Richtung, BP)  
! Total energy = -19942.2819968369  
ZORA (yz-Richtung, BP)  
! Total energy = -19942.2819968370  
ZORA (x-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649100689  
ZORA (y-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649100689  
ZORA (z-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649100691  
ZORA (xy-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649120957  
ZORA (xz-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649120957  
ZORA (yz-Richtung, PBE)  
! Total energy = -19938.7649120957  
ZORA (x-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110476145  
ZORA (y-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110476143  
ZORA (z-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110476144  
ZORA (xy-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110488394  
ZORA (xz-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110488399  
ZORA (yz-Richtung, PBE0)  
! Total energy = -19939.0110488394

### 6.3.17 $[\text{ReBr}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

ZORA (x-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677366282  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57583039471075  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435670229

ZORA (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677366315  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57583171711111  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435683486

ZORA (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677119607  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57582608068068  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435380414

ZORA (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677308830  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57582882318972  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435597062

ZORA (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677161139  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57582588097442  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435419949

ZORA (yz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27836.5677161139  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.57582588016661  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27838.1435419941

DKH (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2137464642  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59144935148226  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051958157

DKH (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2137464705  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59144941406797  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051958846

DKH (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2137274620  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59144093372046  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051683957

DKH (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2137409518  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59144673553465

! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051876873  
DKH (xz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2136946214  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59143376932393  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051283907  
DKH (yz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -27333.2136946598  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.59143392570577  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -27334.8051285855

### 6.3.18 $[\text{ReI}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

ZORA (x-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9672736315  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49128078923816  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4585544207  
ZORA (y-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9672736317  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49128078875095  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4585544205  
ZORA (z-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9669438529  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49171735176617  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4586612047  
ZORA (xy-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9672669794  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49126948626656  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4585364657  
ZORA (xz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9671203788  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49145367245322  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4585740513  
ZORA (yz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -46244.9671203769  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.49145367596663  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -46246.4585740529

DKH4 (x-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3961491480  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50607987269231  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9022290207

DKH4 (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3961491519  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50608002458853  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9022291765

DKH4 (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3958319479  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50649744278323  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9023293907

DKH4 (xy-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3961243069  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50607130131954  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9021956082

DKH4 (xz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3960308029  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50624764497145  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9022784479

DKH4 (yz-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -45389.3960307934  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -1.50624770987971  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -45390.9022785033

### 6.3.19 $[\text{ReAt}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

DKH (X-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.808614111  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.212074786431606  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.020688897

DKH (y-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.808613898  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.212069342439402  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.020683240

DKH (z-Richtung)

! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.807752359  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.213615502837017  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.021367862  
DKH (xy-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.808961417  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.212048128901050  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.021009546  
DKH (xz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.808668421  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.212605642042651  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.021274063  
DKH (yz-Richtung)  
! Hartree-Fock energy in a.u. is : -108662.808668453  
! 2c-correlation energy in a.u. is: -0.212632742387498  
! 2c-MP2 energy in a.u. is : -108663.021301195

# Literaturverzeichnis

- [1] A. K. MOLBERG, DIPLOMARBEIT, TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN, 2012
- [2] M. HÄSER, R. AHLRICHS, *J. Comput. Chem.* **10**, 104, 1989
- [3] R. AHLRICHS, M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN, C. KÖLMEL, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165, 1989
- [4] P. PYYKKÖ, *Adv. Quant. Chem.* **11**, 353, 1978
- [5] P. PYYKKÖ, J. P. DESCLAUX, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276, 1979
- [6] K. S. PITZER, *Acc. Chem. Res.* **12**, 271, 1979
- [7] L. J. NORRBY, *J. Chem. Educ.* **68**, 110, 1991
- [8] D. R. MCKELVEY, *J. Chem. Educ.* **60**, 112, 1983
- [9] W. KUTZELNIGG, *Chem. Phys.* **225**, 203, 1997
- [10] Y.-K. HAN, C. BAE, Y. S. LEE, S. Y. LEE, *J. Comput. Chem.* **19**, 1526, 1998
- [11] P. KNAPPE, N. RÖSCH, *J. Chem. Phys.* **92**, 1153, 1990
- [12] C. VAN WÜLLEN, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1082, 2012
- [13] W. KUTZELNIGG, *Chem. Phys.* **395**, 16, 2012
- [14] F. A. BISCHOFF, W. KLOPPER, *J. Chem. Phys.* **132**, 094108, 2010
- [15] I. KIM, Y. S. LEE, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 179, 2013
- [16] B. G. JOHNSON, C. A. GONZALES, P. M. W. GILL, J. A. POPLE, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 100, 1994

- 
- [17] J. P. PERDEW, A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, 1981
- [18] S. KRISTYÁN, P. PULAY, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175, 1994
- [19] M. FEYEREISEN, G. FITZGERALD, A. KOMORNICKI, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359, 1993
- [20] F. WEIGEND, M. HÄSER, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331, 1997
- [21] J. ALMLÖF, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319, 1991
- [22] M. HÄSER, J. ALMLÖF, *J. Chem. Phys.* **96**, 489, 1992
- [23] S. SAEBØ, P. PULAY, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213, 1993
- [24] P. PULAY, S. SAEBØ, *Theor. Chim. Acta* **69**, 357, 1986
- [25] H. KOCH, A. SÁNCHEZ DE MERÁS, T. B. PEDERSEN, *J. Chem. Phys.* **118**, 9481, 2003
- [26] F. AQUILANTE, R. LINDH, T. B. PEDERSEN, *J. Chem. Phys.* **127**, 114107, 2007
- [27] K. ISHIMURA, P. PULAY, S. NAGASE, *J. Comput. Chem.* **27**, 407, 2005
- [28] M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI, S. NAGASE, *J. Comput. Chem.* **32**, 2756, 2011
- [29] K. ISHIMURA, S. TEN-NO, *THEOR. CHEM. ACC.* 2011, 130, 317
- [30] J. BAKER, P. PULAY, *J. Comput. Chem.* **23**, 1150, 2001
- [31] M. SCHÜTZ, R. LINDH, *Theor. Chim. Acta* **95**, 13, 1997
- [32] A. M. MÁRQUEZ, M. DUPUIS, *J. Comput. Chem.* **16**, 395, 1995
- [33] I. M. B. NIELSEN, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 210, 1996
- [34] M. HÄSER, *Theor. Chim. Acta* **87**, 147, 1993
- [35] M. KATOUDA, T. NAKAJIMA, *J. CHEM. THEORY COMPUT.* 2013, 9, 5373
- [36] J. REINHOLD, *Quantentheorie der Moleküle*, 3. AUFLAGE, TEUBNER, 2006



- [37] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5. AUFLAGE, PRENTICE HALL, 2000
- [38] P. SCHWERDTFEGER, *Relativistic electronic structure theory Part 1: Fundamentals*, ELSEVIER, 2002
- [39] P. SCHWERDTFEGER, *Relativistic electronic structure theory Part 2: Applications*, ELSEVIER, 2005
- [40] C. MØLLER, M. S. PLESSET, *Phys. Rev.* **46**, 618, 1934
- [41] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. AUFLAGE, WILEY, 2007
- [42] C. VAN WÜLLEN, SKRIPT ZUR VORLESUNG *MO Theorie II: Post-Hartree-Fock Methoden*, TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN, 2009
- [43] A. SZABO, N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, DOVER, 1996
- [44] A. MESSIAH, *Quantenmechanik*, BAND 1 UND 2, 2. AUFLAGE, DE GRUYTER, 1991
- [45] M. KAUPP, *Spektrum Der Wissenschaft Dossier: Moleküle im Wandel*, SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT VERLAGSGESELLSCHAFT MBH, 34, 2008
- [46] A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **322**, 891, 1905
- [47] P.A.M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc. London A* **117**, 610, 1928
- [48] M. REIHER, A. WOLF, *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*, WILEY-VCH, 2009
- [49] B. S. FOX-BEYER, C. VAN WÜLLEN, *Chem. Phys.* **395**, 95, 2012
- [50] K. G. DYALL, K. FAEGRI JR., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2007
- [51] E. VAN LENTHE, E. J. BAERENDS, J. G. SNIJDERS, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597, 1993
- [52] E. VAN LENTHE, E. J. BAERENDS, J. G. SNIJDERS, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783, 1994

- 
- [53] E. VAN LENTHE, A. EHLERS, E.-J. BAERENDS, *J. Chem. Phys.* **110**, 8943, 1999
- [54] C. VAN WÜLLEN, SKRIPT ZUR VORLESUNG *Einführung in die relativistische Quantenchemie*, TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN, 2010
- [55] M. DOUGLAS, N. M. KROLL, *Ann. Phys.* **82**, 89, 1974
- [56] B. A. HESS, *Phys. Rev. A* **33**, 3742, 1986
- [57] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III Quantenmechanik*, 4. AUFLAGE, AKADEMIE-VERLAG BERLIN, 1971
- [58] C. VAN WÜLLEN, *Z. Phys. Chem* **224**, 413, 2010
- [59] H. A. KRAMERS, *Proc. Amsterdam Acad.* **33**, 959, 1930
- [60] J. C. SLATER, *Phys. Rev.* **36**, 57, 1930
- [61] S. F. BOYS, *Proc. Roy. Soc. London A* **200**, 542, 1950
- [62] P. JOST, DIPLOMARBEIT, TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN, 2011
- [63] F. B. VAN DUIJNEVELDT, J. G. C. M. VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. H. VAN LENTHE, *Chem. Rev.* **94**, 1873, 1994
- [64] H. HOTOP, W. C. LINEBERGER, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 731, 1985
- [65] G. L. GUTSEV, A. I. BOLDYREV, *Chem. Phys. Lett.* **108**, 250, 1984
- [66] M. K. SCHELLER, R. N. COMPTON, L. S. CEDERBAUM, *Science* **270**, 1160, 1995
- [67] G. L. GUTSEV, A. I. BOLDYREV, *Chem. Phys.* **56**, 277, 1981
- [68] N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc. London* **6**, 218, 1962
- [69] N. BARTLETT, D. H. LOHMANN, *Proc. Chem. Soc. London* **3**, 115, 1962
- [70] I. ANUSIEWICZ, P. SKURSKI, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 426, 2002
- [71] G. L. GUTSEV, C. A. WEATHERFORD, L. E. JOHNSON, P. JENA, *J. Comp. Chem* **33**, 416, 2012

- [72] C. VAN WÜLLEN, C. MICHAUK, *J. Chem. Phys.* **123**, 204113, 2005
- [73] RÖMPP ONLINE-ENZYKLOPÄDIE, *www.roempp.com*
- [74] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. AUFLAGE, DE GRUYTER, 2007
- [75] K. PRADHAN, G. L. GUTSEV, P. JENA, *J. Chem. Phys.* **133**, 144301, 2010
- [76] *Fachlexikon Physik*, HARRI DEUTSCH, 1974
- [77] W. KOHN, L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965
- [78] C. VAN WÜLLEN, *J. Chem. Phys.* **130**, 194109, 2009
- [79] A. V. PALII, *Phys. Lett. A* **365**, 116, 2007
- [80] G. E. PAKE, T. L. ESTLE, *The physical principles of Electron Resonance*, 2. AUFLAGE, W. A. BENJAMIN INC., 1973)
- [81] R. BOČA, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 757, 2004
- [82] A. CANESHI, D. GATTESCHI, R. SESSOLI, A.-L. BARRA, L. C. BRUNEL, M. GUILLOT, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5873, 1991
- [83] R. SESSOLI, D. GATTESCHI, A. CANESCHI, M. A. NOVAK, *Nature* **365**, 141, 1993
- [84] T. LIS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2042, 1980
- [85] R. SESSOLI, D. GATTESCHI, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268, 2003
- [86] C. VAN WÜLLEN, *J. Comput. Chem.* **23**, 779, 2002
- [87] C. VAN WÜLLEN, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11535, 2009
- [88] C. VAN WÜLLEN, *J. Chem. Phys.* **134**, 194113, 2011
- [89] C. VAN WÜLLEN, *J. Chem. Phys.* **109**, 392, 1998
- [90] C. VAN WÜLLEN, *J. Chem. Phys.* **120**, 7307, 2004
- [91] P. HOHENBERG, W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864, 1964

- [92] ONLINE-LEXIKON DER PHYSIK, *www.wissenschaft-online.de/blatt/d\_lex\_start*
- [93] W. HAASE, S. M. OSTROVSKY, Z. TOMKOWICZ, *Bunsenmagazin* 04/2013, 117
- [94] J. YOO, A. YAMAGUCHI, M. NAKANO, J. KRZYTEK, W. E. STREIB, L.-C. BRUNEL, H. ISHIMOTO, G. CHRISTOU, D. N. HENDRICKSON, *Inorg. Chem.* **40**, 4604, 2001
- [95] W. GROPP, E. LUSK, A. SKJELLUM, *Using MPI*, 2. AUFLAGE, MIT PRESS, 1999
- [96] C. PENG, P. AYALA, H. B. SCHLEGEL, M. J. FRISCH, *J. Comput. Chem.* **17**, 49, 1996
- [97] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL *et al.*, GAUSSIAN 09, REVISION B.01, GAUSSIAN INC., 2009
- [98] A. SCHÄFER, C. HUBER, R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829, 1994
- [99] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI, M. J. FRISCH, *J. Phys. Chem* **98**, 11623, 1994
- [100] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648, 1993
- [101] C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **37** 785, 1988
- [102] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988
- [103] J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986
- [104] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996
- [105] C. ADAMO, V. BARONE, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158, 1999
- [106] B. MIEHLICH, A. SAVIN, H. STOLL, H. PREUSS, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200, 1989
- [107] T. TSUCHIYA, M. ABE, T. NAKAJIMA, K. HIRAO, *J. Chem. Phys.* **115**, 4463, 2001
- [108] T. D. HARRIS, M. V. BENNETT, R. CLÉRAC, J. R. LONG, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3980, 2010

- 
- [109] M. ABRAMOWITZ, I. A. STEGUN, EDS. HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS, DOVER, NEW YORK, 1972
- [110] H. HORN ET. AL., J. COMPUT. CHEM. 1991, 12, 1058
- [111] R. AHUJA, A. BLOMQVIST, P. LARSSON, P. PYYKKÖ, P. ZALESKI-EJGIERD, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 018301, 2011
- [112] M. LEVY, *Proc. Natl. Acad. Sciences USA* **76**, 6062, 1979
- [113] J. F. JANAK, *Phys. Rev. B* **18**, 7165, 1978
- [114] Q. WANG, Q. SUN, P. JENA, *J. Chem. Phys.* **131**, 124301, 2009
- [115] N. RÖSCH, *Chem. Phys.* **80**, 1, 1983